ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

3. BAND, HEFT 2

MIT 8 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Mai 1929

Inhalt.

Bei der Schriftleitung vom 16. bis 22. April 1929 eingegangene Arbeiten:

J. A. Christiansen, Berichtigung zur Abhandlung: Über die thermische Chlorwasserstoffbildung.

A. Petrikaln, Über die Bedeutung der Raman-Spektren für die Struktur- und Bindungsfragen der organischen Stoffe.

Joseph Aharoni und *Franz Simon*, Magnetische Untersuchungen an sorbierten Gasen. (Mit 4 Figuren im Text.)

Adolf Pabst, Eine Röntgenuntersuchung des Systems *Au—Hg*.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7a.

Der Einfluss des Druckes auf die photochemische Bromwasserstoffbildung. I.

Von

W. Jost und G. Jung.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 29.)

Es werden Versuche mitgeteilt, die vor längerer Zeit ausgeführt wurden, um die von der Theorie geforderte Druckabhängigkeit der Bromwasserstoffbildung zu prüfen. Unter Benutzung der Resultate der folgenden Arbeit (II. Mitteilung) werden sie ausgewertet und diskutiert.

Der Mechanismus der Bromwasserstoffbildung aus den Elementen ist durch die Arbeiten von Bodenstein und Lind[1]) (Dunkelreaktion) und Bodenstein und Lütkemeyer[2]) (Lichtreaktion), sowie durch die theoretischen Untersuchungen von Christiansen[3]), Herzfeld[4]) und Polanyi[5]) weitgehend aufgeklärt worden. Sowohl die Lichtreaktion, als auch die Dunkelreaktion fügen sich dem Schema ein (wir gebrauchen die Bezeichnungen von Bodenstein und Lütkemeyer):

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} Br + Br \tag{1}$$

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H \tag{2}$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br \tag{3}$$

$$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br \tag{4}$$

$$Br + Br \xrightarrow{k_6} Br_2, \tag{6}$$

das auf die Geschwindigkeitsgleichung führt:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2\,k_2[H_2]\cdot\sqrt{\frac{k_1}{k_6}[Br_2]}}{1+\frac{k_4}{k_3}\,\frac{[HBr]}{[Br_2]}}. \tag{I}$$

Dabei ist $\frac{k_4}{k_3} = \frac{1}{8\cdot 4}$ unabhängig von der Temperatur [Bodenstein und Jung[6])].

[1]) M. Bodenstein u. S. C. Lind, Z. physikal. Chem. **57**, 116. 1906. [2]) M. Bodenstein und H. Lütkemeyer, Z. physikal. Chem. **114**, 208. 1924. [3]) J. A. Christiansen, Danske Vid. Selsk. Mat. Fis. Medd. **1**, 14. 1919. [4]) K. F. Herzfeld, Ann. Phys. **59**, 654. 1919. [5]) M. Polanyi, Z. Elektrochem. **26**, 50. 1920. [6]) M. Bodenstein und G. Jung, Z. physikal. Chem. **121**, 127. 1926.

$\frac{k_1}{k_6}$ ist für die Dunkelreaktion $= K$, der Dissoziationskonstanten der Brommolekel, die wir aus Messungen von BODENSTEIN und CRAMER[1]) kennen. Für die Lichtreaktion ist $k_1 \cdot [Br_2] = J_{abs}$, wo J_{abs} die Zahl der pro Zeit- und Volumeinheit absorbierten Lichtquanten ist, denn pro absorbiertes Quant zerfällt eine Brommolekel. Der Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion setzt sich zusammen aus dem der Reaktion (2) und dem von $\frac{k_1}{k_6} = K$; der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktion ist nur durch (2) bedingt und kann in vollständiger Übereinstimmung mit dem Experiment aus dem der Dunkelreaktion und dem des Bromdissoziationsgleichgewichts berechnet werden (BODENSTEIN und LÜTKEMEYER). Aus den Versuchen im Licht lässt sich berechnen[2]), dass die Vereinigung von $Br + Br$ zu Br_2 nicht bei jedem Stoss, sondern bei Drucken von der Grössenordnung $^1/_2$ Atm. (bezogen auf 0° C), bei denen die Versuche ausgeführt sind, nur bei etwa jedem tausendsten Stoss erfolgt. Das ist eine Forderung der Theorie. BORN und FRANCK[3]) haben darauf hingewiesen und HERZFELD[4]) hat schon früher von anderen Gesichtspunkten aus Rechnungen dafür durchgeführt, dass die Vereinigung zweier Atome nur im Dreierstoss vor sich gehen kann. Denn beim Stoss zwischen zwei Atomen werden praktisch Impuls und Energie nie so abgemessen sein, dass eine Vereinigung zu einer stabilen Molekel möglich ist. Man hat sich daher die Bildung einer zweiatomigen Molekel so vorzustellen, dass die beiden Atome beim Stoss sich zu einer instabilen Quasimolekel von sehr kurzer Lebensdauer ($\sim 10^{-13}$ sec) vereinigen und zu einer richtigen Molekel nur stabilisiert werden können, wenn sie während dieser Lebensdauer die Reaktionsenergie durch Stoss an eine andere Molekel oder an die Wand abgeben können. Legt man diesen Mechanismus für die Rekombination der Br-Atome zugrunde, so treten an Stelle der obigen Gleichung (6) die folgenden:

$$Br + Br \xrightarrow{k_{6'}} Br_2' \tag{6'}$$

$$Br_2' + H_2 \xrightarrow{k_{7a}} Br_2 + H_2 \tag{7a}$$

$$Br_2' + Br_2 \xrightarrow{k_{7b}} Br_2 + Br_2 \tag{7b}$$

. . . . (7c)

$$Br_2' \xrightarrow{k_8} Br + Br, \tag{8}$$

1) BODENSTEIN und CRAMER, Z. Elektrochem. 22, 327. 1916. 2) BODENSTEIN und LÜTKEMEYER, loc. cit. 3) M. BORN und J. FRANCK, Z. Physik 31, 411. 1925. 4) K. F. HERZFELD, Z. Physik 8, 132. 1922.

wo mit $[Br_2']$ die Konzentration der Quasimolekeln bezeichnet ist und die Gleichungen (7a), (7b) ... andeuten, dass Br_2' seine Energie im Stoss an Br_2, H_2 ... abgeben kann. Zur Abkürzung definieren wir an Stelle von k_{7a}, k_{7b} ... eine neue Konstante k_9 durch

$$k_9 \cdot p = k_{7a}[Br_2] + k_{7b}[H_2] + \cdots\cdots,$$

wo p der Gesamtdruck ist und k_9 noch von der Zusammensetzung des Gases abhängt. Die Rechnung führt dann in bekannter Weise[1]) auf den Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2\,k_2[H_2]\sqrt{\frac{J_{\text{abs}}}{k_{6'}}} \cdot \sqrt{1 + \frac{k_8}{k_9 \cdot p}}}{1 + \frac{k_4}{k_3}\frac{[HBr]}{[Br_2]}}. \qquad \text{(II')}$$

Nun ist k_8 die reziproke Lebensdauer der Quasimolekel und dafür hat Herzfeld (loc. cit., 1922) theoretisch einen Wert von etwa $\sim 10^{-13}$ sec berechnet, also ist $k_8 \sim 10^{13}$.

k_9 ist als Stosszahl etwa $\sim 3 \cdot 10^{14}$, p in Mol/cm³ [2]) ist für $^1/_2$ Atm. $\sim 2 \cdot 10^{-5}$, damit wird $\frac{k_8}{k_9 p} \sim 10^3$, also $\gg 1$, so dass man die obige Gleichung vereinfacht schreiben darf:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2\,k_2[H_2] \cdot \sqrt{\frac{J_{\text{abs}}}{k_{6'}}} \cdot \sqrt{\frac{k_8}{k_9 \cdot p}}}{1 + \frac{k_4}{k_3}\frac{[HBr]}{[Br_2]}}. \qquad \text{(II)}$$

Weiter sieht man, dass mit dem von Herzfeld berechneten Wert auch der Zahlenwert von k_6 richtig erhalten wird. Es war ja

$$k_6 \sim 10^{-3} \cdot \text{Stosszahl},$$

denn nur etwa jeder tausendste Stoss führte zur Rekombination; und die Rechnung liefert:

$$k_6 = k_{6'} \cdot (\text{Stosszahl}) \cdot \frac{k_9 p}{k_8} \sim 10^{-3} \cdot \text{Stosszahl}.$$

Eine weitere Forderung der Theorie ist nun aber, dass die Reaktionsgeschwindigkeit vom Gesamtdruck abhängt, und zwar wie $\sqrt{\frac{1}{p}}$

[1]) Siehe z. B. Bodenstein und Lütkemeyer und die folgende Mitteilung.
[2]) Da wir mit Konzentrationen (Einheit: Mol/cm³) rechnen, ist statt p die Gesamtkonzentration aller anwesenden Gase einzusetzen.

[Gleichung (II)], und das scheint nach den LÜTKEMEYERschen Versuchen nicht der Fall zu sein.

Es sei erwähnt, dass ein Mechanismus möglich ist, der keine Druckabhängigkeit der Reaktion liefert und auf den FRANCK hingewiesen hat[1]). Bei der Dissoziation unter Lichtabsorption zerfällt Brom in ein normales Atom im $^2P_2$-Zustand und ein angeregtes im metastabilen $^2P_1$-Zustand. Dementsprechend ist auch der umgekehrte Vorgang möglich: Die Vereinigung eines normalen und eines angeregten Atoms unter Lichtemission; dieser Vorgang wäre druckunabhängig, dafür aber temperaturabhängig, da die Anregungsenergie 0·454 Volt = 10·4 kcal beträgt. Den experimentellen Nachweis für die Rekombination unter Lichtemission scheint KONDRATJEW[2]) erbracht zu haben, indem er das kontinuierliche Molekülspektrum in Emission beobachtete. Nicht zutreffend ist es jedoch, wenn er sagt, dass eine Aktivierungswärme von 10·4 kcal für die Br_2-Rekombination durch BODENSTEINS Versuche gefordert würde. Nur der Bruchteil der erfolgreichen Stösse würde annähernd (bis auf eine Zehnerpotenz bei normalen Stossquerschnitten) richtig herauskommen, wenn man annimmt, dass bei jedem Stoss zwischen einem normalen und einem angeregten Atom Rekombination unter Strahlungsaussendung erfolgt. Da die Rekombination mit einer Aktivierungswärme von 10·4 kcal stattfindet, und da die zugehörige Geschwindigkeitskonstante im Ausdruck für die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit unter der Wurzel im Nenner auftritt, so müsste die Aktivierungswärme der photochemischen Bromwasserstoffbildung um 5·2 kcal kleiner sein, als die aus der Dunkelreaktion berechnete, während in Wirklichkeit völlige Übereinstimmung herrscht (BODENSTEIN und LÜTKEMEYER). Auch die Annahme, dass die Br'-Atome aus der energieliefernden Reaktion: $H + Br_2 = HBr + Br$ stammten und sich infolge ihrer Metastabilität in höherer Konzentration anreicherten, als dem thermischen Gleichgewicht entspricht (unabhängig von der Temperatur), führt zu Widersprüchen mit den Experimenten. Wir schliessen daraus, dass die Rekombination von normalen und angeregten Br-Atomen unter Lichtemission nur in einem kleinen Bruchteil aller Stösse vor sich geht und für die Kinetik der Bromwasserstoffbildung in dem praktisch untersuchten Druckintervall nicht berücksichtigt zu werden braucht.

---

[1]) FRANCK und JORDAN, Anregung von Quantensprüngen durch Stösse. S. 303.

[2]) KONDRATJEW, Naturwiss. **19**, 463. 1928. Z. Physik **50**, 366. 1928.

Ältere Versuche[1]).

Über den Einfluss des Druckes auf die photochemische Bromwasserstoffbildung führte zunächst der eine von uns[1]) im BODENSTEINschen Institut Versuche aus, die einen starken Druckeinfluss erkennen lassen, und zwar in dem Sinne, wie ihn die Theorie verlangt. Ihre quantitative Auswertung führte jedoch anfangs auf Schwierigkeiten. Zum Teil waren diese durch die Versuchsanordnung bedingt. Es wurde in einem Reaktionsgefäss von grosser Schichtdicke gemessen (ein grosses Volumen war notwendig, damit auch noch bei kleinen Drucken der Umsatz durch Titration verfolgt werden konnte), wo die Lichtabsorption nicht mehr dem Bromdruck proportional gesetzt werden durfte. Andererseits war mit der Gesamtstrahlung einer Nitralampe belichtet worden, so dass man zur Auswertung der Versuche nicht ohne weiteres die mit einer Thermosäule unter vergleichbaren Umständen gemessene Gesamtabsorption verwerten konnte; denn man wusste nicht, welcher Spektralbereich für die Reaktion wirksam ist. Die Analyse der Bandenspektren [FRANCK[2]), KUHN[3]), SPONER[4])] ergibt, dass sich bei Brom an ein Bandengebiet von einer Bandenkonvergenzstelle ein Gebiet kontinuierlicher Absorption anschliesst, und dass nur das Licht, das kurzwelliger ist als die Bandenkonvergenzstelle (5107 Å), imstande ist, im Primärakt die Molekel in ein normales und ein angeregtes Atom zu zerlegen. So lag es nahe, nur dieses kurzwellige Licht als wirksam anzusehen, seine Absorption zu berechnen und damit die Versuche auszuwerten. Diesen Versuch haben wir auch gemacht, aber ohne befriedigendes Resultat. Das war nicht mehr verwunderlich, als festgestellt war[5]), dass auch mit Licht von grösserer Wellenlänge als 5107 Å eine Reaktion stattfindet. Wenn wir das Resultat der endgültigen Versuche, über die in der folgenden Arbeit berichtet wird, vorwegnehmen, dass nämlich innerhalb der Grenzen der Messgenauigkeit die Reaktion im Bandengebiet ebenso verläuft wie im Kontinuum, so können wir sämtliche Versuche auswerten und kommen in Einklang mit der Theorie.

---

[1]) G. JUNG, Greifswalder Habilitationsschrift. 1927. Siehe auch BODENSTEIN, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. 1926, S. 104. [2]) J. FRANCK, Z. physikal. Chem. **120**, 144. 1926. [3]) H. KUHN, Z. Physik **39**, 77. 1926. [4]) H. SPONER, siehe z. B. Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **6**, 75. 1927. [5]) W. JOST, Z. physikal. Chem. **134**, 92. 1928.

Die Versuche.

Wir wollen zunächst kurz auf das Experimentelle dieser Versuche eingehen und dann die Resultate zusammen mit den älteren[1]) diskutieren. Den wesentlichen Teil der benutzten Apparatur geben wir in Fig. 1 wieder. Das Reaktionsgefäss war wieder ein doppelwandiger Zylinder aus Supraxglas (in der Figur im Schnitt gezeichnet), in dessen Innern die Lampe angeordnet war (eine Nitralampe von 1 kW), während sich das Reaktionsgemisch in dem Mantel befand. Der Zylindermantel war 10 cm dick und hatte ein Volumen von etwa 20 Litern. Reaktionsgefäss und Lampe standen in einem zylindrischen Eisen-

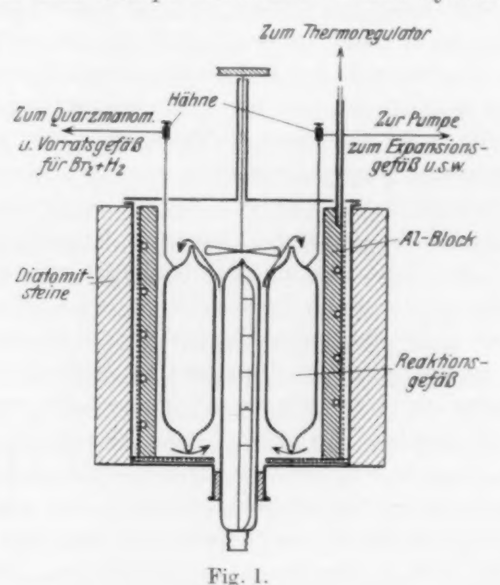


Fig. 1.

gefäss, in dem die Luft durch einen Ventilator in Richtung der Pfeile bewegt wurde. Die Temperaturkonstanz wurde gegenüber den älteren Versuchen dadurch wesentlich verbessert, dass das Reaktionsgefäss von einem schweren Aluminiumzylinder (40 kg) umgeben war, der eine Heizwicklung trug und in den ein Stahlrohr eingegossen war, das mit Quecksilber gefüllt wurde für einen Thermoregulator[2]). Die Tempe-

[1]) Jung, loc. cit. [2]) Bei den älteren Messungen von Jung (Greifswalder Habilitationsschrift 1927) fehlte der Aluminiumblock und der Thermoregulator noch, auch geschah die Füllung des Reaktionsgefässes und die Probeentnahme zur Analyse etwas anders, als bei den späteren hier beschriebenen Versuchen. Hierfür sei auf die zitierte Arbeit verwiesen.

ratur konnte damit auf $^1/_5{}^\circ$ konstant gehalten werden. Während einer Versuchsreihe musste die Lampe ununterbrochen brennen, damit Temperatur- und Intensitätsschwankungen vermieden wurden. Das Gemisch von Brom und Wasserstoff wurde vor einer Versuchsreihe in einen 15 Liter fassenden Vorratskolben gelassen, wo die Partialdrucke, ebenso wie später der Druck im Reaktionsgefäss selbst, mit einem BODENSTEINschen Quarzspiralmanometer gemessen wurden. Das Quarzmanometer hatte eine Empfindlichkeit von $^1/_{25}$ mm Hg und konnte gegen ein Hg- oder ein α-Monobromnaphthalinmanometer kompensiert werden. Zu Versuchsbeginn liess man das Gasgemisch aus dem Vorratsgefäss in das Versuchsgefäss übertreten, wodurch der Anfangspunkt scharf bestimmt war. Durch eine zweite Leitung stand das Versuchsgefäss mit einer Hochvakuumpumpe und mit einem Expansionsgefäss in Verbindung, in das man am Ende eines Einzelversuchs das Gasgemisch expandieren liess. Während der im Reaktionsgefäss befindliche Rest, der nunmehr noch etwa die Hälfte des Anfangsdruckes hatte, weiter reagierte, wurde aus dem vorgelegten Gefäss mit Wasserstoff das Gasgemisch in Waschflaschen mit Jodkaliumlösung gedrückt und dann mit $^1/_{30}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung das Brom, und nach Zusatz von Jodat der Bromwasserstoff titriert, und zwar wurde so nur das Verhältnis von Br_2 zu HBr bestimmt; der Absolutwert war durch den Anfangsdruck gegeben[1]). Darauf wurde das Vorratsgefäss neu evakuiert (Br_2 und HBr wurden vor der Pumpe mit flüssiger Luft ausgefroren), das Gas aus dem Reaktionsgefäss wieder expandieren gelassen usw.

Bei der Analyse musste sorgfältig unter Luftabschluss gearbeitet werden, wenn einwandfreie Werte erhalten werden sollten. Auf den Einfluss trotzdem in der Jodkalilösung vorhandenen Sauerstoffs sind wahrscheinlich Analysenfehler zurückzuführen, die wir des öfteren beobachteten, und die einen zu geringen Umsatz finden liessen. Diese machten sich besonders bei den Versuchen mit kleinen Drucken bemerkbar, weil es hier am längsten dauerte, bis eine zur Analyse hinreichende Menge Br_2+HBr in den Waschflaschen absorbiert war. Ein Analysenfehler bei einem Versuch wirkt sich natürlich immer auch noch bei dem folgenden aus.

Zwischen Versuchsgefäss und Vorratsgefäss, Expansionsgefäss und Pumpe befanden sich Fetthähne. Das Fett wird von Brom sehr stark

---

[1]) Bei den Versuchen von JUNG ist auch der Absolutwert titrimetrisch bestimmt worden.

angegriffen und muss häufig erneuert werden. Da mit der Möglichkeit zu rechnen ist, dass bei den kleinen Drucken durch Verwendung der Fetthähne Fehler verursacht werden, wurden diese bei der in der folgenden Arbeit beschriebenen Apparatur gänzlich vermieden.

Die absorbierte Energie wurde (relativ) folgendermassen berechnet. Für die Energieverteilung der Strahlung der Nitralampe, die nur mit 90% ihrer normalen Betriebsspannung belastet wurde, wurde die der schwarzen Strahlung von 2400° abs. (die Temperatur war mit einem Pyrometer bestimmt worden; der Zahlenwert der Temperatur ist natürlich recht unsicher, schon wegen der Inkonstanz der Temperatur längs des Fadens) angenommen; mittels der von RIBAUD[1]) gemessenen (auf die Versuchstemperatur interpolierten) Extinktionskoeffizienten von Brom wurde die Absorption für die verschiedenen Wellenlängen und Drucke berechnet und die gesamte, bei gegebenem Druck absorbierte Energie durch graphische Integration ermittelt. Als langwellige Grenze wurde die Wellenlänge genommen, deren $h\nu$ gerade noch zur Dissoziation einer Brommolekel in zwei normale Atome ausreicht, die also definiert ist durch

$$N h \nu = Q = 45{\cdot}2 \text{ kcal},$$

Q = Dissoziationswärme der Brommolekel, N = LOSCHMIDTsche Zahl. Die Fehlergrenzen bei dieser Art der Berechnung der absorbierten Energie sind nicht so gross, wie man vermuten könnte, da es sich ja nicht um Absolutwerte, sondern nur um die Änderung der Absorption mit dem Druck handelt. Die Fehler dürften kleiner sein, als wenn man, wie es der einzig bequem mögliche direkte Weg ist, die Absorption mit der Thermosäule bei Zimmertemperatur misst und diese Werte auf 195°, die Versuchstemperatur, umrechnet. Die relativen Werte der absorbierten Energie geben wir in Tabelle 1 an. Ausserdem war die absorbierte Energie (wieder relativ) in einer 10 cm dicken Bromschicht bei Zimmertemperatur direkt mit einer Thermosäule gemessen worden. Die gemessenen Werte stimmen mit den berechneten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Wir geben die gemessenen Werte in Tabelle 2 zusammen mit den berechneten wieder, bezogen auf Brom von 195°. Die gute Übereinstimmung der nach beiden Methoden bestimmten Gesamtabsorption geht besonders deutlich aus der graphischen Darstellung in Fig. 2 hervor.

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Erg.-Bd.

Tabelle 1.

Absorption der Strahlung einer Nitralampe durch Brom.

Br_2 (mm *Hg* bei 195°)	Absorbierte Energie
5	1·58
10	2·84
20	4·75
30	6·08
40	6·99
50	7·71
75	9·12
100	10·10
125	10·84
150	11·39

Tabelle 2.

Absorption des Broms, mit der Thermosäule gemessen.

Br_2 (mm *Hg* bei 195°)	J_{abs} gem.	J_{abs} ber. (Tabelle 1)
16·0	3·74	4·05
38·5	6·76	6·89
69·5	9·07	8·88
99·0	10·10	10·05
127·0	11·08	10·71
163·0	12·17	11·69

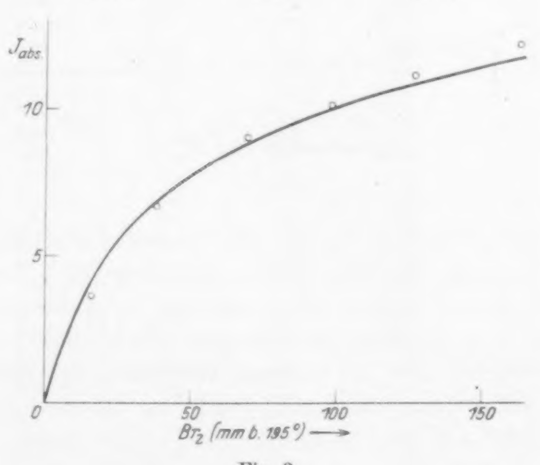


Fig. 3.

Mittels der Absorptionswerte aus Tabelle 1 haben wir alle Versuche ausgewertet und bringen die Resultate in Tabelle 3 und 4. Berechnet sind die Konstanten k' nach der Gleichung von Bodenstein und Lütkemeyer:

$$\frac{\Delta [HBr]}{\Delta t} = k' \frac{[H_2] \cdot \sqrt{J_{abs}}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[HBr]}{[Br_2]}} . \text{ [1]}$$

Wie man sieht, zeigen die Werte einen sehr starken Gang. Das k' bei 4 mm Gesamtdruck ist etwa achtmal grösser, als das bei $\sim$ 200 mm Gesamtdruck, d. h. die k'-Werte stehen annähernd im umgekehrten Verhältnis wie die Wurzeln aus dem Gesamtdruck, wie es die Theorie fordert. In der Fig. 3 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die

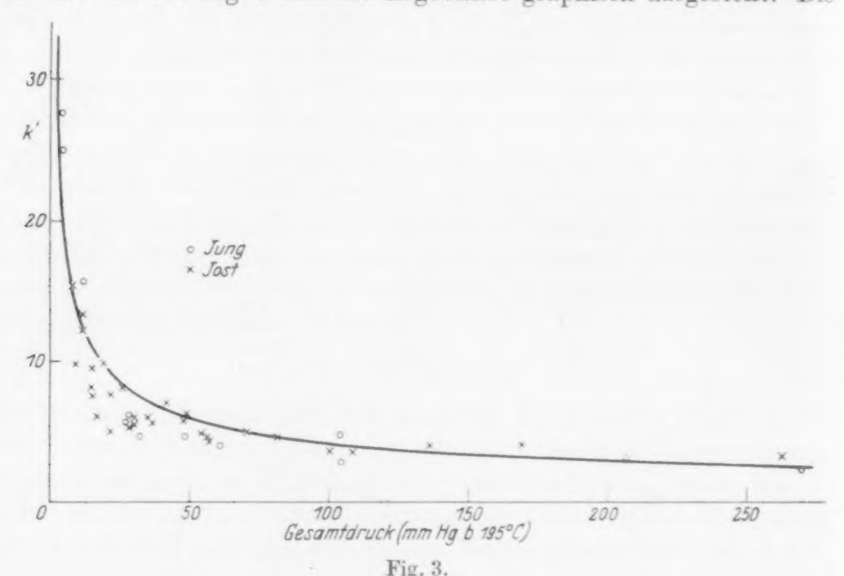


Fig. 3.

durchgelegte Kurve gibt die von der Theorie geforderte Druckabhängigkeit wieder, nämlich wie $1:\sqrt{p}$ [siehe Gleichung (II)]. Der Anschluss der Versuche an die Kurve ist hinreichend in Anbetracht der zum Teil durch die Analysenmethode bedingten erheblichen Schwankungen der Einzelversuche. Da bei unseren Versuchen die grössten Werte von k' die einwandfreiesten sind, wurde die theoretische Kurve so gelegt, dass sie sich den höchsten Werten am besten anschmiegt. In Tabelle 3 und 4 sind auch die Konstanten k, die man nach der

[1]) Alle Konstanten in willkürlichen Einheiten, da keine Absolutwerte der absorbierten Energie vorliegen. Eine Berechnung der Absolutwerte ist möglich durch Vergleich mit LÜTKEMEYERS Versuchen (siehe JUNG, loc. cit.). Wir verzichten hier auf deren Berechnung, weil wir in der folgenden Arbeit absolute Messungen bringen.

Tabelle 3 (JUNG).

Versuchstemperatur 195°. Dauer des Einzelversuchs 10 Minuten. k' ist nach der alten Formel berechnet, k nach der Dreierstossformel.

Nr.	Gesamtdruck	H_2 m	Br_2 m	ΔBr_2	k'	k
12	48·3	23·1	23·0	4·2	4·75	32·1
14	104·2	50·2	50·6	6·8	2·92	30·4
22	60·4	29·0	29·0	4·9	4·07	31·7
26	4·04	1·85	1·84	0·68	27·6	55·5
1	207·3	100·8	97·7	17·5	3·19	46·0
2a	28·0	13·3	13·3	2·7	6·20	32·8
2b	11·7	4·9	4·9	1·6	15·71	53·9
3	270·3	128·0	139·3	16·0	2·28	37·6
5a	27·2	12·9	13·1	2·4	5·75	30·0
7a	31·7	15·2	15·3	2·4	4·62	26·0
7b	3·83	1·64	1·65	5·51	25·0	49·0
						Mittel: 38·7

Tabelle 4 (JOST).

Dauer des Einzelversuchs 30 Minuten. Bei den Versuchen Nr. 39, 39a, 39b, 39c und 40 betrug die Dauer 60 Minuten. Die Intensität der Lampe war geringer, als bei den Versuchen von Tabelle 3.

Nr.	Gesamtdruck	Br_2 m	H_2 m	ΔBr_2	k'	k
28	108·6	50·0	53·9	4·66	3·64	40
28a	57·0	23·7	25·7	2·65	5·36	41
28b	35·4	13·2	14·5	1·34	6·10	36
28c	21·3	7·3	8·1	0·49	5·07	23
28d	11·4	3·6	4·0	0·37	11·25	38
29	54·0	24·0	26·6	2·59	4·93	27
29a	28·0	11·6	12·7	1·01	5·32	28
29b	14·3	5·4	6·9	0·52	8·19	31
29c	7·8	2·6	2·9	0·33	15·4	43
31	16·3	7·6	8·1	0·63	6·03	24
31a	8·5	3·6	3·9	0·34	9·81	27
32	136·0	48·5	79·8	7·50	4·01	47
32a	70·0	21·4	37·7	3·36	4·98	42
32b	36·5	9·6	18·1	1·33	5·63	34
32c	18·8	4·2	8·6	0·75	9·94	43
33	81·1	28·9	47·5	4·52	4·61	41
33a	41·7	12	22·1	2·35	7·09	46
33b	21·5	5·5	10·4	1·31	7·67	36
33c	11·6	2·5	5·1	0·47	13·26	45
34	48·5	17·0	28·3	3·04	6·21	43
34a	25·1	7·41	13·2	1·32	8·16	41
35	29·9	10·8	17·7	1·35	5·50	30
35a	14·6	4·6	8·0	0·59	7·60	29
39	107·7	66·6	34·8	6·31	3·64	38
39a	56·0	31·5	15·0	2·90	4·63	35
39b	29·0	14·9	6·4	1·24	5·96	32
39c	14·1	7·0	2·6	0·54	9·50	36
40	47·6	29·0	15·0	3·63	5·85	40
41	263·2	82·0	166·4	1·31	3·36	54
42	169·4	52·2	106·5	0·36	4·16	54
						Mittel: 37

Gleichung (II) berechnet (alle Konstanten in eine zusammengezogen) angegeben; die Schwankungen sind zwar noch erheblich, aber innerhalb der Fehlergrenzen ohne systematischen Gang. Zu berücksichtigen ist auch noch, dass wir den Dreierstosseinfluss proportional dem Gesamtdruck gesetzt haben, während tatsächlich die Zusammensetzung des Gases von Einfluss ist (siehe S. 85). Die Versuchsgenauigkeit reicht jedoch nicht hin, diese Einflüsse einzeln exakt herauszurechnen.

Ebenso wie die Reaktionsteilnehmer selbst, müssen natürlich auch Fremdgase die Rekombination im Dreierstoss und damit die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Dieser Einfluss wurde auch gefunden[1]), und zwar hemmen zugesetzte Fremdgase die Reaktion, abnehmend in der Reihenfolge O_2, N_2, A, He; der Einfluss des Heliums ist innerhalb der Fehlergrenzen zu vernachlässigen, O_2 und N_2 hemmen etwa ebenso stark wie H_2 und Br_2 selbst.

Man hätte natürlich durch Abänderung der Arbeitsweise die Versuchsgenauigkeit steigern können. Da aber die Schwierigkeiten bei der Auswertung dieser Messungen mehr noch als durch die Versuchsfehler durch die unübersichtlichen Absorptionsverhältnisse bedingt waren, entschlossen wir uns, eine ganz neue Apparatur zu bauen, bei der mit gefiltertem Licht und geringer Dicke des Reaktionsgefässes gearbeitet wurde. Auf Grund der damit gewonnenen Resultate war es uns jetzt möglich, die hier mitgeteilten, schon lange abgeschlossenen Versuche auszuwerten.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit können wir dahin zusammenfassen, dass es gelang, den von der Theorie geforderten Einfluss des Druckes auf die photochemische Bromwasserstoffbildung innerhalb der Fehlergrenzen quantitativ zu bestätigen. Die weiteren reaktionskinetischen Folgerungen aus diesem Resultat werden wir im Anschluss an die nächste Arbeit diskutieren.

Herrn Prof. Bodenstein haben wir zu danken für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine Unterstützung bei ihrer Ausführung, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung zweier Forschungsstipendien.

[1]) Siehe Jung, loc. cit.

Berlin, Physikal.-chem. Institut d. Universität.

Der Einfluss des Druckes auf die photochemische Bromwasserstoffbildung. II.

Von

W. Jost.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 29.)

Die photochemische Bromwasserstoffbildung wird in ihrer Abhängigkeit vom Druck und von der Wand untersucht; ausserdem wird der Einfluss von Licht aus verschiedenen Spektralgebieten, die einmal dem Bandenspektrum, das andere Mal dem kontinuierlichen Spektrum der Brommolekel entsprechen, quantitativ geprüft. Dabei ergibt sich, dass die Reaktion im Bandengebiet und im Kontinuum praktisch gleich verläuft. Eine Rekombination von Bromatomen, die durch Lichtabsorption entstanden sind, findet erstens im Gasraum unter Dreierstössen, zweitens an der Wand statt, und zwar so, dass nahezu jedes auf die Wand auftreffende Bromatom vernichtet wird. Mittels der Resultate der Untersuchung werden die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen bei der Bromwasserstoffbildung, ebenso die des thermischen Zerfalls der Brommolekel, neu berechnet und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden.

In der vorangehenden Mitteilung haben wir auseinandergesetzt, wie die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung im Licht vom Druck abhängen muss und gezeigt, dass die älteren Messungen, die qualitativ die gesuchte Druckabhängigkeit ergaben, aber zunächst nicht quantitativ auswertbar waren, auch quantitativ der Theorie entsprechen. Dazu war die Kenntnis der Tatsache notwendig, dass die Bromwasserstoffbildung im Licht aus dem Bandengebiet der Bromabsorption ebenso verläuft wie im Licht aus dem Kontinuum. Denn ohne Kenntnis dieser Tatsache war es unmöglich, bei diesen mit weissem Licht ausgeführten Versuchen die für die Reaktion massgebende Absorption richtig in Rechnung zu setzen. Der an sich schwächeren Absorption im Bandengebiet steht nämlich der grössere Reichtum der Lampe an langwelliger Strahlung gegenüber, so dass insgesamt im Bandengebiet etwa ebensoviel Energie absorbiert wird wie im Kontinuum. Die Abhängigkeit der absorbierten Energie von der Konzentration des Broms ergibt sich infolgedessen ganz verschieden, je nachdem man Bandengebiet + Kontinuum oder nur das Kontinuum berücksichtigt.

Nun habe ich schon vor einiger Zeit qualitativ gezeigt[1]), dass sich Bandengebiet und Kontinuum für die Bromwasserstoffbildung nicht verschieden verhalten. Die quantitative Bestätigung dieses Befunds bringe ich in der vorliegenden Arbeit.

Das Ziel derselben war, den Mechanismus der Bromwasserstoffbildung bei niederen Drucken soweit wie irgend möglich zu klären. Dazu musste eine Apparatur gebaut werden, bei der alle die Schwierigkeiten umgangen waren, welche die Auswertung der früheren Versuche erschwerten. Es sollte deshalb mit gefiltertem Licht, das entweder dem Bandengebiet oder dem Kontinuum der Bromabsorption angehört, bestrahlt werden. Die Schichtdicke des durchstrahlten Broms sollte dabei möglichst klein sein, damit über ein weiteres Druckintervall die Absorption dem Druck proportional gesetzt werden konnte. Dadurch war von vornherein ein geringes Gefässvolumen bedingt, und deswegen wählten wir an Stelle der chemischen Analyse zur Verfolgung der Reaktion wieder die von BODENSTEIN und LÜTKEMEYER benutzte Messung der Lichtabsorption des Broms mit einem Spektralphotometer. Um dabei Brom von hinreichend kleinem Druck noch photometrisch bestimmen zu können, musste natürlich das Reaktionsgefäss recht lang genommen werden.

Die Apparatur.

Die unter diesen Gesichtspunkten entworfene Apparatur ist in Fig. 1 und 2 dargestellt. Das Reaktionsgefäss *R* besteht aus Quarz, hat annähernd parallelepipedische Form, $2 \times 4 \times 40$ cm gross, und wird in Richtung der kürzesten Kante belichtet, während in der Längsrichtung photometriert wird; an den Enden ist es durch planparallel geschliffene Quarzplatten verschlossen. Die breiten Seitenflächen des Gefässes waren dabei vor dem Aufschmelzen der Endplatten nach aussen gekröpft worden, damit der Schmelzrand nicht in den Strahlengang des Photometers kommt. Das Reaktionsgefäss befindet sich in einem Ofen, der aus einem nach unten offenen rechteckigen Aluminiumblock *Al* besteht; er trägt, dicht an seinen Aussenflächen eingegossen, ein 5 m langes 8 mm weites Stahlrohr *St*, das mit Quecksilber gefüllt als Thermoregulator dient, und wird elektrisch geheizt. An beiden Enden ist in der Achse des Reaktionsgefässes eine zylindrische Bohrung angebracht, in der ein 20 mm weites Messing-

[1]) W. JOST, Z. physikal. Chem. **134**, 92. 1928.

rohr steckt, das ausserhalb des Ofens mit einer Glasplatte verschlossen ist. Unmittelbar vor dem Glasfenster wird das Rohr von einem wasserdurchflossenen Bleirohr gekühlt. Der Aluminiumblock befindet sich in einem Blechmantel mit einer isolierenden Zwischenschicht von Diatomitsteinen *D*. Die Belichtung erfolgt von unten durch eine Nitralampe von 1 kW mit 40 cm langer Wendel. Sie war uns von der

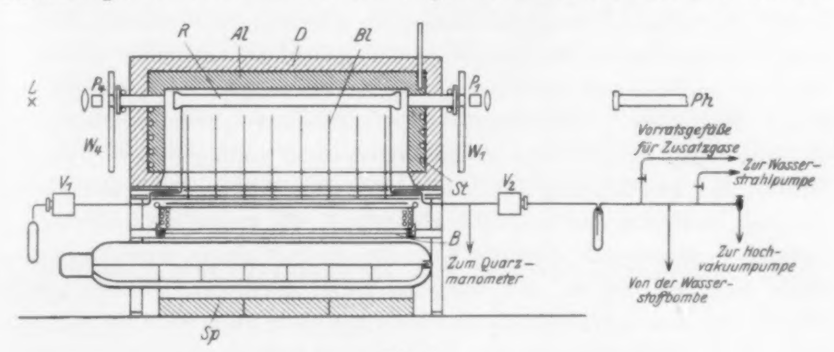


Fig. 1.

Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier herzlich danken. Ihre normale Belastung war 195 Volt, doch wurde sie nur mit 186 Volt gebrannt, mit Eisenwiderständen an der 220-Volt-Leitung. Zur Erzielung einer ausreichenden Lichtintensität liegt der leuchtende Faden dieser Soffittenlampe in der Brennlinie eines elliptischen Zylinderspiegels *Sp*, während sich das Reaktionsgefäss einige Zentimeter hinter der anderen Brennlinie befindet, so dass das ganze reflektierte Licht auf dessen Fläche trifft. Der Spiegel ist so hergestellt, dass in einen Gusseisenblock mit elliptischem Ausschnitt poliertes V_2A-Stahlblech hineingepresst wurde; geringe Abweichungen von der berechneten Ellipsenform fallen nicht sehr ins Gewicht, da ja nicht die Belichtung einer Linie, sondern einer 4 cm breiten Fläche gewünscht wurde.

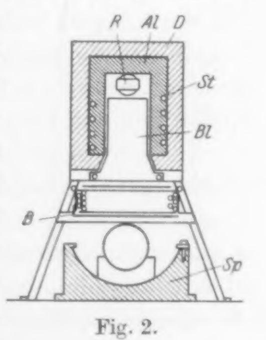


Fig. 2.

Damit einfache, sauber definierte Absorptionsverhältnisse vorlagen, machten wir das Licht „parallel“, indem durch ein System von Blenden *Bl*, vertikal stehende Bleche, alles Licht, das einen grösseren Winkel mit der Senkrechten bildet, ausgeblendet wurde. Dadurch ist

der mittlere Weg, den die Lichtstrahlen durch das Brom zurückzulegen haben, sehr nahe gleich der Gefässdicke, 2 cm.

Unmittelbar über der Lampe ist eine Blende *B* angeordnet, die seitlich herausgezogen werden kann und die zu Beginn und Ende einer Belichtung betätigt wird. Zwischen Blende und Ofen ist noch eine 4 cm dicke Wasserküvette untergebracht, die einerseits den Zweck hat, vom Ofen Temperaturschwankungen, hervorgerufen durch Heraus- und Hereinschieben der Blende bei brennender Lampe, fernzuhalten, und die andererseits auf ihrer Oberseite auswechselbar die Lichtfilter trägt, Farbgläser von Schott. Die anfängliche Absicht, durch die Küvette Wasser strömen zu lassen, musste aufgegeben werden, da infolge der Erwärmung durch die Lampe unzählige Gasbläschen sich an den Fenstern der Küvette absetzten. Es wurde deshalb im folgenden so gearbeitet, dass die Küvette, die mit einem seitlichen Steigrohr versehen wurde, mit ausgekochtem, luftfreiem Wasser gefüllt wurde und dieses indirekt durch eine am Rande im Innern der Küvette befindliche Kühlschlange aus Bleirohr gekühlt wurde.

Zu dem Reaktionsgefäss führen zwei 2 mm weite Quarzzuleitungen. Um sie abzuschliessen, benutzten wir nicht gefettete Hähne, von denen immerhin Störungen der Reaktion ausgehen konnten, sondern Metallventile. Diese durften leider nicht von Messing sein, das sich beim Chlor ganz gut bewährt hatte, weil dies dem Brom gegenüber nicht standhielt. Es wurden deswegen zwei Platinventile[1]) verwendet. Ihre äusseren Enden sind mit Glas verschmolzen. An dem einen, V_1, befindet sich ein Bromvorratsgefäss, mit Brom-Kahlbaum, das im Vakuum umdestilliert war. Von V_2 führt die Leitung zunächst zu einem Ausfriergefäss, das von der Apparatur Fett, Quecksilber und sonstige Verunreinigungen fernhalten soll, und andererseits die Pumpe vor Brom und Bromwasserstoff schützt. Jenseits der Falle geht es zur Hochvakuumpumpe, zur Wasserstrahlpumpe, durch welche Brom und Bromwasserstoff aus dem Ausfriergefäss nach einer Versuchsreihe abgepumpt werden, weiter zur Wasserstoffbombe und zu Vorratsgefässen für Zusatzgase. Der Bombenwasserstoff wurde über heissem Palladiumasbest von Sauerstoff befreit und über Schwefelsäure getrocknet. Für die Messung der Gasdrucke diente ein seitlich angeschlossenes Quarz-

---

[1]) Siehe BODENSTEIN und DUX, Z. physikal. Chem. 85, 297. 1913. Nach neueren Erfahrungen genügt es, Sitz und Konus aus Platiniridium herzustellen, die Membran kann aus einem anderen Metall, z. B. Silber, bestehen.

spiralmanometer[1]). Die Reaktion wird, wie schon betont, durch Photometrieren verfolgt. Hierzu dient ein von Schmidt & Haensch geliefertes Spektralphotometer nach König-Martens, bei dem der Strahlengang so geführt ist, dass der Vergleichsstrahl durch ein Prismensystem aussen um den Ofen herumgeleitet wird. Das Photometer *Ph*, Linsen und Prismen P_1 bis P_4, sowie die Lampe L sind auf einem Stahlrahmen justiert. Die Prismen P_1 und P_4 werden vor der Wärmestrahlung des Ofens durch Wasserküvetten W_1 und W_4 geschützt.

Die benutzten Lichtfilter waren die Schottschen Gläser BG1 (blau, für das Kontinuum der Bromabsorption) und OG1 (gelb, für das Bandengebiet). Wir lassen die Durchlässigkeitsangaben für die verwendeten Filter in 1 mm Dicke in Tabelle 1 und 2 folgen.

Tabelle 1. Durchlässigkeit des Schottschen Glases OG1.

λ (mμ)	D
480	—
509	0·01
546	0·96
578	0·99
644	1·0

Tabelle 2. Durchlässigkeit des Schottschen Glases BG1.

λ (mμ)	D
366	0·97
405	0·97
436	0·86
480	0·44
509	0·14
546	0·04

Die Durchlässigkeit des Gelbglases schneidet fast genau bei der Bandenkonvergenzstelle des Broms (5107 Å) ab. Beim Blauglas ist der Abfall der Durchlässigkeit bei der Konvergenzstelle nicht so gut; wenn man aber berücksichtigt, dass mit der Abnahme der Durchlässigkeit des Filters eine starke Abnahme der Extinktionskoeffizienten des Broms nach langen Wellen hin parallel geht, so sieht man, dass auch dieses Filter seinen Zweck erfüllt. Eine geringe Verunreinigung des eingestrahlten Lichts ist zudem für die Reaktion ohne Bedeutung; es war ja zu Beginn dieser Messungen schon bekannt, dass man im Bandengebiet und im Kontinuum mindestens annähernd dieselbe Reaktion erhält. Die Versuchstemperatur wurde mit einem Winkel-

[1]) Über dessen Empfindlichkeit siehe die I. Mitteilung.

quecksilberthermometer abgelesen, dessen Quecksilberkugel sich unmittelbar neben dem Reaktionsgefäss befand; seine Angaben wurden kontrolliert, indem das Reaktionsgefäss als Luftthermometer benutzt wurde.

Die Messungen.

Im Gegensatz zu den früheren relativen Versuchen sollte jetzt auch der Absolutwert der absorbierten Energie bestimmt werden; die quantitative Auswertung der Versuche ist dann völlig unabhängig von denen von Bodenstein und Lütkemeyer möglich. Eine direkte Messung der Absorption bei der Versuchstemperatur hätte zu grosse Mittel erfordert, deshalb begnügten wir uns, ebenso wie Bodenstein und Lütkemeyer, damit, bei Zimmertemperatur mit der Thermosäule die Absorption zu messen und diese Werte auf die Versuchstemperatur zu übertragen. Bei der Messung war der Ofen noch nicht aufgebaut, die Thermosäule, eine Flächenthermosäule mit elektrischer Eichung, lag über dem Reaktionsgefäss. Um reproduzierbare Messungen zu erhalten, war es nötig, die Wärmestrahlen durch Ferrosulfatlösung herauszunehmen. Sonst wurde in derselben Anordnung gemessen, wie bei den späteren Versuchen.

Da die Wände des Reaktionsgefässes nur annähernd eben und ausserdem nicht blasenfrei sind, ist die mit der Thermosäule gemessene Absorption zu niedrig; für die Reflexions- und Streuungsverluste an der oberen Wand des Gefässes brachten wir daher eine Korrektur an, und zwar nahmen wir an, nach orientierenden Messungen an Bruchstücken ähnlicher Quarzgefässe, dass die absorbierte Energie um 30% höher sei, als der direkt gemessene Wert. Da die Lichtabsorption nur mit der Quadratwurzel in das Versuchsresultat eingeht, so ist ein Fehler in dieser Abschätzung nicht wesentlich für die Genauigkeit des Resultats. Mit der Thermosäule wurde an mehreren Stellen längs des Reaktionsgefässes gemessen, um Fehler infolge ungleichmässiger Helligkeit des Lampenfadens zu vermeiden.

Im Bandengebiet, wo die Absorption nahe mit dem Druck proportional geht und wo der Absolutwert der absorbierten Energie gross ist infolge der grossen Intensität des auffallenden Lichts, konnten wir die Druckabhängigkeit der absorbierten Energie hinreichend genau direkt messen; wir haben die Drucke auf die Versuchstemperatur (226·2° C) umgerechnet und geben die interpolierten Werte in der Tabelle 3 wieder, vernachlässigen also die Änderung der Absorption mit der Temperatur. Für das Kontinuum, wo die auffallende Inten-

sität viel geringer ist und trotz der starken Absorption bei hohen Drucken eine wesentlich geringere Energie absorbiert wird als im Bandengebiet, verfuhren wir anders. Bei dem höchsten Bromdruck, 179·1 mm *Hg* bei 21°, bestimmten wir den Absolutwert der Absorption und berechneten daraus mittels der bekannten Absorptionskoeffizienten des Broms, der Durchlässigkeit der Filter und der Energieverteilung der Lampenstrahlung die Absorption bei 226·2° für verschiedene Drucke. Die Zulässigkeit dieser Methode haben wir in der I. Mitteilung auseinandergesetzt und durch direkt gemessene Zahlen belegt. Die Zahlenwerte findet man in Tabelle 4. In Tabelle 3 und 4 ist die Absorption bezogen auf Millimeter Br_2 bei 226·2°; die Absorption ist angegeben in Molen Br_2, die dadurch pro Kubikzentimeter und Sekunde zerfallen können (durch Multiplikation mit der LOSCHMIDTschen Zahl $6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ erhält man daraus also die Zahl der pro Sekunde und Kubikzentimeter absorbierten Quanten). Als Schwerpunkt der absorbierten Strahlung ist für das Kontinuum 465 mμ, für das Bandengebiet 565 mμ angenommen; darauf, dass der Schwerpunkt ein wenig von der Konzentration des Broms abhängt (mit wachsender Konzentration verschiebt er sich nach längeren Wellenlängen), brauchte nicht Rücksicht genommen zu werden.

Tabelle 3. Absorbierte Energie (Bandengebiet).

Br_2 (mm *Hg* bei 226°)	J_{abs} (Mole/cm³ sec)
10	$0{\cdot}70 \cdot 10^{-10}$
20	$1{\cdot}39 \cdot 10^{-10}$
40	$2{\cdot}76 \cdot 10^{-10}$
60	$4{\cdot}09 \cdot 10^{-10}$
80	$5{\cdot}37 \cdot 10^{-10}$
100	$6{\cdot}56 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 4. Absorbierte Energie (Kontinuum).

Br_2 (mm *Hg* bei 226°)	J_{abs} (Mole/cm³ sec)
10	$0{\cdot}50 \cdot 10^{-10}$
20	$0{\cdot}97 \cdot 10^{-10}$
40	$1{\cdot}65 \cdot 10^{-10}$
60	$2{\cdot}19 \cdot 10^{-10}$
80	$2{\cdot}58 \cdot 10^{-10}$
100	$2{\cdot}91 \cdot 10^{-10}$
200	$3{\cdot}65 \cdot 10^{-10}$

Photometriert wurde mit den Wellenlängen 517 mμ (grün) und 591 mμ (gelb). Man beherrscht damit ein Druckintervall von 1 mm bis über 150 mm Brom von 226°. Für diese beiden Wellenlängen

wurden Eichkurven des Photometers gezeichnet und daraus jedesmal bei den Versuchen die Bromdrucke abgelesen. Eine Berechnung der Konzentration über den Extinktionskoeffizienten kam nicht in Frage, da im Bandengebiet das BEERsche Gesetz nicht gilt. Noch ein weiterer Punkt musste berücksichtigt werden. Durch Zusatzgase wurde die Absorption erhöht, und zwar recht merklich bei 591 mμ, während bei 517 mμ der Einfluss kaum merkbar war. Dies musste beachtet werden bei Bestimmung der Konzentration aus der Absorption; weiter hat dies natürlich auch einen Einfluss auf die absorbierte Energie. Über die Grösse des Einflusses gibt Tabelle 5 Auskunft.

Tabelle 5. Einfluss von Fremdgasen auf die Absorption von Brom bei 226°. Extinktionskoeffizienten bei 591 mμ bezogen auf 760 mm bei 0° und 1 cm Schicht.

Br_2 (mm bei 226°)	H_2 (mm bei 226°)	α
	0	0·43
41·5	99·5	0·49
	425·9	0·53
	0	0·44
26·1	101·0	0·50
	445·6	0·53
	0	0·47
14·3	107·3	0·50
	437·0	0·54

Einen solchen Einfluss von Fremdgasen hat übrigens auch KÖNIGSBERGER[1]) beobachtet.

Wir führen bei dieser Gelegenheit noch einige Absorptionskoeffizienten von Br_2 an, die wir gemessen haben; wenn auch die Genauigkeit der Werte aus dem roten Spektralgebiet wegen der schwachen Absorption nicht allzu gross ist, so dürften sie doch vielleicht von Interesse sein, weil sonst keine Messungen bei diesen Wellenlängen vorliegen: wir fanden für 636·2 mμ $\alpha = 0{\cdot}20$ und für 671·5 mμ $\alpha = 0{\cdot}06$ bei 226°.

Nun zu den Messungen selbst. Der Gang eines Versuchs war folgender: nachdem der Ofen auf die Versuchstemperatur geheizt (diese konnte auf 0·2° konstant gehalten werden), die Lampe bei vorgeschobener Blende eingebracht war und das Reaktionsgefäss bis zur Entladefreiheit evakuiert worden war (während einer Versuchsreihe

[1]) I. KÖNIGSBERGER, Z. Physik 13, 292. 1923.

war das Ausfriergefäss ständig mit flüssiger Luft gekühlt), wurde durch V_1 Brom bis zum gewünschten Druck eingelassen, dieser mit dem Quarzmanometer gemessen und mit dem Photometer kontrolliert; darauf wurde Wasserstoff, eventuell auch Zusatzgase eingelassen, der Druck abgelesen, erneut das Photometer abgelesen und dann — die Mischung der Gase war immer sehr schnell vollzogen — durch Herausziehen der Blende B mit der Reaktion begonnen.

Der Umsatz wurde dann durch das Photometer verfolgt. Der Fehler, den die mässig genaue Konzentrationsbestimmung mittels des Photometers verursacht, ist bei den meisten Versuchen im Endresultat zu vernachlässigen gegenüber den Schwankungen, die durch unkontrollierbare Ursachen hervorgerufen sind. Nur bei Versuchen mit kleinen Br_2-Drucken und kleinen Umsätzen kann der Fehler in der Photometerablesung für den Gesamtfehler des Resultats von überwiegendem Einfluss sein.

Die Resultate, die mit dieser Anordnung erhalten wurden, sind nun zunächst sehr überraschend. Während bei hohen Drucken, einigen hundert Millimeter Hg (immer gemessen bei 226°), ein Anstieg der Geschwindigkeit bei abnehmendem Druck gelegentlich angedeutet ist (sofern man die Geschwindigkeits„konstanten" nach der alten Formel von BODENSTEIN und LÜTKEMEYER berechnet), findet man beim Fortschreiten zu noch niedrigerem Druck ein Umbiegen der Kurve und für den Druck 0 strebt die Reaktionsgeschwindigkeit nach 0, nicht nach ∞, wie bei den bisherigen Versuchen (I. Mitteilung, Fig. 3).

So unerwartet dieses Resultat war, so leicht fand sich eine Erklärung dafür. Zur selben Zeit und sogar im selben Zimmer wie diese Untersuchungen wurden Messungen ausgeführt, die, durch JUNGS Resultate veranlasst, die Druckabhängigkeit der $COCl_2$-Bildung[1]) im Licht klären sollten; man erwartete auch hier einen Einfluss von Dreierstössen. Das Ergebnis der Messungen war, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit fallendem Druck abnimmt, umgekehrt als man erwartet hatte. Dies deutete man so, dass ein Zwischenprodukt der Reaktion, etwa die durch Lichtabsorption gebildeten Cl-Atome, ausser durch Dreierstossrekombination im Innern, auch an der Wand vernichtet werden können, und zwar mit erheblicher Ausbeute, so dass praktisch jedes Cl-Atom, das an die Wand gelangt, dort auch vernichtet wird, etwa indem es so lange adsorbiert bleibt, bis es Gelegen-

1) M. BODENSTEIN, S. LENHER und C. WAGNER, erscheint demnächst in der Z. physikal. Chem.

heit hat, mit einem zweiten zu rekombinieren. Auf dieser Grundlage liessen sich die Phosgenversuche auch zahlenmässig befriedigend berechnen[1]).

Wir wollen nun hier zunächst in einer Überschlagsrechnung zeigen, dass sich auch unsere Beobachtungen durch die Annahme deuten lassen, dass die *Br*-Atome in merklichem Masse an der Wand vernichtet werden, und dass man dabei zwanglos den Unterschied zwischen diesen Messungen und denen in dem ringförmigen 10 cm dicken Gefäss der I. Mitteilung erhält. Die genauere Rechnung bringen wir weiter unten. Wir vergleichen dazu die mittlere Lebensdauer eines *Br*-Atoms, definiert als die Zeit von seiner Entstehung bis zur Vernichtung durch Rekombination, mit der Zeit, die es im Mittel braucht, um aus dem Innern des Gefässes an die Wand zu gelangen. Denken wir an einen Versuch im Kontinuum bei 50 mm Br_2 und 300 mm H_2. Dabei haben wir, wenn wir an die Rechnungen von Bodenstein und Lütkemeyer[2]) anknüpfen, eine stationäre Konzentration von $[Br]$ von etwa $2{\cdot}5 \cdot 10^{-11}$ Mol $\cdot$ cm^{-3}; bei einer Stosszahl von $\sim 10^{14}$ und einem Ausbeutefaktor von etwa 10^{-3} (Bodenstein und Lütkemeyer) würde ein *Br*-Atom je Sekunde $2{\cdot}5 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{14} \cdot 10^{-3} = 2{\cdot}5$ rekombinierende Stösse erleiden. Seine Lebensdauer betrüge also $1/2.5$ Sekunden.

Die halbe Gefässdicke ist $x = 1$ cm; zur Verschiebung um diese Strecke braucht das Teilchen nach Einstein die Zeit

$$\Delta t = \frac{\overline{\Delta x^2}}{2D}.$$

Das ist mit einem plausiblen Diffusionskoeffizienten $D = 1$ cm^2/sec^{-1} etwa $^1/_2$ Sekunde. Der Bruchteil der Bromatome, der vor der Rekombination an die Wand gelangt, wird also schon beträchtlich, und es ist zu verstehen, wenn bei diesen Drucken ein Wandeinfluss merkbar und beim Heruntergehen mit dem Druck sogar bestimmend für die $[Br]$ wird. Bei denselben Konzentrationen der Molekeln beträgt die $[Br]$ bei Jungs Versuchen etwa das Achtfache wie bei unseren jetzigen Versuchen [berechnet, indem man aus Jungs Versuchen Absolutwerte ermittelt durch Anschluss an Lütkemeyers Versuche[3])]. Um ebensoviel ist die Lebensdauer eines *Br*-Atoms kürzer als bei uns, und an-

[1]) Herrn C. Wagner, Jena bin ich zu Dank verpflichtet dafür, dass er mich in seine Rechnungen zur Phosgenreaktion Einsicht nehmen liess. [2]) M. Bodenstein und H. Lütkemeyer, Z. physikal. Chem. **114**, 229. 1924. [3]) Siehe Jung, loc. cit.

dererseits ist die Zeit, die ein Br-Atom im Mittel braucht, um an die Wand zu gelangen, in dem fünffach dickeren Gefäss (10 cm : 2 cm) 25 mal länger als bei uns, der Wandeinfluss ist also um $8 \cdot 25 = 200$ mal geringer als bei uns, und könnte erst bei den niedrigsten Drucken eben merkbar werden.

Der Unterschied der beiden Versuchsreihen folgt also notwendig aus dem Unterschied in den Gefässdimensionen und der Lichtintensität. Ist diese Erklärung richtig, so müssen bei niederen Drucken in unseren Versuchen Fremdgaszusätze die Bromwasserstoffbildung beschleunigen, da sie ja die Diffusion der Br-Atome an die Wand verlangsamen, wodurch die Reaktion mehr gefördert wird, als die Hemmung durch vermehrte Dreierstösse ausmacht. Das haben wir in der Tat beobachtet, sowohl bei Helium- als auch bei Sauerstoffzusatz (siehe z. B. Versuch Nr. 39 und 39a, 48 und 49, 50 und 51). Das beweist besonders offensichtlich, dass unsere Erklärungsweise richtig ist.

Wir geben nun im folgenden auf S. 106/107 als Beispiele einige Versuche, sowohl aus dem Bandengebiet, als auch aus dem Kontinuum, ausführlich wieder. Die Konstanten sind alle von Punkt zu Punkt berechnet, und zwar ist k' die Konstante nach der alten Formel von Bodenstein und Lütkemeyer:

$$\frac{\Delta[HBr]}{\Delta t} = k' \frac{[H_2] \cdot \sqrt{J_{\text{abs}}}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[HBr]}{[Br_2]}},$$

während k die Konstante nach der Dreierstossgleichung[1])

$$\frac{\Delta[HBr]}{\Delta t} = k \frac{[H_2] \cdot \sqrt{J_{\text{abs}}} \cdot \sqrt{\frac{1}{p}}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

ist. Darin bedeutet J_{abs} die Lichtabsorption in Molen Br_2, die pro Sekunde und Kubikzentimeter zerfallen können, p den Gesamtdruck[2]); die Zeit ist in Minuten ausgedrückt (korrekterweise müsste die Zeit in Sekunden gemessen werden; dazu wären alle Konstanten noch durch 60 zu dividieren). Für p ist der Gesamtdruck gesetzt, also auf den spezifischen Einfluss der einzelnen Gase bei Dreierstössen keine Rücksicht genommen[3]).

[1]) Siehe unten und I. Mitteilung. [2]) Um die Ausdrucksweise nicht zu schwerfällig zu machen, sprechen wir immer von „Druck", trotzdem wir mit Konzentrationen rechnen. Für die Rechnung ist also die Konzentration, in Molen/cm³ einzusetzen. [3]) Der Einfluss von He ist gleich 0 gesetzt; s. a. Mitt. I, S. 94.

Das gesamte Versuchsmaterial ist dann in Tabelle 7 (Kontinuum) und Tabelle 8 (Bandengebiet) zusammengestellt. Man sieht daraus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei kleinen Drucken stark abfällt, und dass sie auch bei konstantem Gesamtdruck von der Zusammensetzung der Gase abhängt, und zwar ist sie um so höher, je grösser die $[Br_2]$ ist. Weiter erkennt man, dass die Versuche im Kontinuum und im Bandengebiet ganz analog verlaufen und auch nicht sehr verschiedene Absolutwerte der Konstanten liefern. Da im Bandengebiet mehr Quanten absorbiert werden, falls also jedes absorbierte Quant zur Dissoziation führt, die $[Br]$ grösser ist, als unter gleichen Bedingungen im Kontinuum, so ist ceteris paribus der Wandeinfluss im Bandengebiet geringer, die Reaktionsgeschwindigkeit also grösser als im Kontinuum. Auf ähnliche Weise erklärt sich auch ein öfters beobachtetes Fallen der Konstanten mit dem Fortschreiten der Reaktion.

Tabelle 6.

Versuche im Kontinuum.

Nr. 27. $H_2 = 179.9$[1]).

t	Br_2	k'
0	8·6	—
10	7·8	139
20	7·0	151
30	6·3	144
40	5·8	111
		Mittel: 136

$k = 0.334$.

Nr. 28. $H_2 = 384.7$.

t	Br_2	k'
0	12·1	—
10	9·2	212
20	7·0	196
30	5·3	192
40	4·1	178
		Mittel: 195

$k = 0.696$.

Nr. 33. $H_2 = 167.5$,

t	Br_2	k'
0	30·2	—
15	26·6	260
30	23·9	214
45	21·4	216
75	17·2	211
105	13·6	220
		Mittel: 224

$k = 0.565$.

Nr. 57. $H_2 = 145.4$.

t	Br_2	k'
0	61·5	—
20	53·4	397
40	47·0	360
75	36·5	408
120	27·9	337
		Mittel: 376

$k = 0.970$.

[1]) Alle Druckangaben in Millimeter Hg bei 226° C. t = Zeit in Minuten. Versuche bei niederen Drucken sind keine angeführt, da dort meist nur eine oder zwei Ablesungen gemacht werden konnten; sie sind daher durch die Angaben in Tabelle 7 und 8 hinreichend wiedergegeben.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Nr. 58. $H_2 = 560{\cdot}7$.

t	Br_2	k'
0	61·5	—
10	46·4	395
20	35·7	339
30	27·4	321
40	19·7	387
55	13·5	290
		Mittel: 346

$k = 1{\cdot}55$.

Versuche im Bandengebiet.

Nr. 41. $H_2 = 179{\cdot}1$.

t	Br_2	k'
0	76·3	—
20	57·1	551
40	43·6	530
60	37·8	525
80	26·0	556
		Mittel: 541

$k = 1{\cdot}55$.

Nr. 65. $H_2 = 36{\cdot}3$.

t	Br_2	k'
0	8·2	—
60	7·4	96
120	6·8	79
180	6·4	60
		Mittel: 78

$k = 0{\cdot}093$.

Nr. 52. $H_2 = 315{\cdot}7$.

t	Br_2	k'
0	76·3	—
10	60·4	478
20	48·8	433
30	38·3	501
40	30·2	479
50	23·8	487
60	18·6	509
70	14·9	471
		Mittel: 480

$k = 1{\cdot}70$.

Nr. 68. $H_2 = 61{\cdot}4$.

t	Br_2	k'
0	13·9	—
30	12·6	151
60	11·6	124
90	10·5	153
120	9·6	136
		Mittel: 191

$k = 0{\cdot}220$.

Nr. 54. $H_2 = 47{\cdot}3$.

t	Br_2	k'
0	7·9	—
60	7·4	48
140	6·8	47
		Mittel: 47·5

$k = 0{\cdot}063$.

Tabelle 7. Versuche im Kontinuum.

Nr.	p_{ges}	H_{2m}	Br_{2m}	Zusatz	k'	k
24	458·5	443·8	6·8	—	203	0·78
25	680·6	666·9	6·0	—	202	0·94
27	188·5	178·5	7·2	—	136	0·33
28	396·8	380·7	8·1	—	195	0·70
29	579·3	563·2	7·3	—	194	0·84
30	208·1	188·4	13·5	—	213	0·55
31	688·2	674·8	6·2	—	158	0·75
32	115·4	104·9	8·1	—	104	0·20
32a [1])	307·1	103·1	6·3	191·7 *He*	113	0·22
33	197·7	159·1	22·0	—	224	0·57
34	105·8	75·2	21·4	—	231	0·43
35	47·4	18·9	25·5	—	198	0·24
35a	362·2	16·7	23·3	278·8 *He*	220	0·27
36	313·0	281·3	18·2	—	192	0·61
37	20·8	11·3	8·7	—	45	0·037
38	23·9	17·2	6·0	—	41	0·036
38a	151·1	16·5	5·3	127·2 *He*	42	0·037
39	28·9	20·6	7·5	—	49·5	0·048
39a	487·5	19·1	6·0	458·6 *He*	95·5	0·092
45	252·0	207·9	28·9	—	298	0·85
46	246·0	169·0	65·6	—	450	1·26
48	30·0	24·3	4·9	—	44·3	0·043
49	441·5	25·4	4·6	409·7 *He*	179	0·18
50	108·3	91·5	13·3	—	215	0·40
51	203·7	75·8	10·7	106·0 O_2	287	0·76
57	208·9	128·6	44·7	—	376	0·97
58	622·2	536·7	37·5	—	347	1·55
59	648·1	552·8	41·8	—	326	1·49
60	139·7	61·4	55·5	—	368	0·78
61	42·9	39·9	2·3	—	25	0·029
62	111·6	108·7	2·0	—	43·6	0·083
63	448·7	31·6	33·1	373·0 O_2	393	1·49
66	49·1	40·1	7·0	—	53	0·067
67	72·3	56·8	11·5	—	72	0·11

Tabelle 8. Versuche im Bandengebiet [2]).

Nr.	p_{ges}	H_{2m}	Br_{2m}	Zusatz	k'	k
40	248·0	193·1	29·1	—	370	1·04
41	255·4	154·0	51·1	—	541	1·55
42	292·7	169·3	26·7	72·5 O_2	455	1·40
43	240·0	64·0	56·4	72·1 O_2	509	1·41
47	260·5	212·3	33·9	—	466	1·34
52	392·0	279·9	45·7	—	480	1·70
53	374·5	328·7	21·6	—	382	1·33
54	55·2	46·7	7·3	—	47·5	0·063
55	610·2	524·4	41·1	—	342	1·51
56	215·3	139·5	50·2	—	538	1·42
64	540·7	33·8	34·2	453·1 O_2	376	1·58
65	44·5	35·4	7·3	—	78	0·093
68	75·3	59·7	11·3	—	141	0·22

[1]) Die mit a bezeichneten Versuche sind die Fortsetzungen der jeweilig vorangehenden Versuche, nachdem Edelgas zugefügt war. [2]) An den Versuchen ist

Genauere Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit.

Wir geben zunächst noch einmal das der Reaktion zugrunde gelegte Schema an (siehe I. Mitteilung und die dort zitierten Arbeiten):

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} Br + Br \qquad (1)$$

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H \qquad (2)$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br \qquad (3)$$

$$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br \qquad (4)$$

$$Br + Br \xrightarrow{k_{6'}} Br_2' \qquad (6')$$

$$Br_2' + H_2 \xrightarrow{k_{7a}} Br_2 + H_2 \qquad (7\,a)$$

$$Br_2' + Br_2 \xrightarrow{k_{7b}} Br_2 + Br_2 \qquad (7\,b)$$

$$. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (7\,c)$$

$$Br_2' \xrightarrow{k_8} Br + Br, \qquad (8)$$

wobei wir noch zur Abkürzung gesetzt hatten (s. Mitt. I, S. 85)

$$k_9 \cdot p = k_{7a}[Br_2] + k_{7b}[H_2] + \cdots, \qquad (9)$$

wo p der Gesamtdruck ist. Aus den Gleichungen (2), (3) und (4), die auf die Bildung und Zersetzung von HBr Bezug haben, folgt als Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2[H_2][Br]}{1 + \frac{k_4}{k_3}\frac{[HBr]}{[Br_2]}}. \qquad (10)$$

Diese Gleichung ist exakt, auch wenn die Wand eine Rolle spielt. Vernachlässigt man den Einfluss der Wand, so hat man einfach aus den übrigen Gleichungen $[Br]$ auszurechnen. Aus (1), (6′) und (8) erhält man

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2J_{abs}{}^{1)} - 2k_{6'}[Br]^2 + 2k_8[Br_2'] = 0, \qquad (11)$$

wobei für $[Br_2']$ gilt [aus Gleichung (6′), (8) und (9)]:

$$\frac{d[Br_2']}{dt} = k_{6'}[Br]^2 - k_9[Br_2']\,p - k_8[Br_2'] = 0 \qquad (12)$$

oder

$$Br_2' = \frac{k_{6'}[Br]^2}{k_8 + k_9\,p}.$$

---

keine Korrektur für die Beeinflussung der Absorption durch Fremdgase angebracht. Erstens, weil diese höchstens etwa 10% ausmachen würde, was noch innerhalb der Versuchsfehler liegt; zweitens, weil im Bandengebiet das Beersche Gesetz nicht gilt und daher aus meinen Absorptionsmessungen bei 40 cm Schichtdicke nicht mit Sicherheit geschlossen werden kann, wie gross der Fremdgaseinfluss bei geringer Schichtdicke ist.

[1]) Denn im Licht gilt: $k_1[Br_2] = J_{abs}$, siehe I. Mitteilung.

Setzt man dies in (11) ein, so erhält man

$$J_{\mathrm{abs}} - k_{6'}[Br]^2 + [Br]^2 \frac{k_{6'} k_8}{k_8 + k_9 p} = 0$$

oder ($Br = z$, $J_{\mathrm{abs}} = b$ gesetzt):

$$b - z^2 \frac{k_{6'} k_9 p}{k_8 + k_9 p} \sim b - z^2 \frac{k_{6'} k_9 p}{k_8} = \frac{1}{2} \frac{dz}{dt} = 0, \qquad (13)$$

denn, wie schon in der I. Mitteilung erwähnt, ist $k_9 p$ neben k_8 zu vernachlässigen. Rechnet man aus (13) $z = Br$ aus und setzt es in (10) ein, so erhält man schliesslich

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2 k_2 [H_2] \sqrt{\frac{J_{\mathrm{abs}}}{k_{6'}}} \cdot \sqrt{\frac{k_8}{k_9 p}}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \qquad (II)$$

als Gleichung für die Geschwindigkeit der HBr-Bildung, die Gleichung, die wir in der I. Mitteilung als Gleichung (II) bezeichnet hatten.

In dieser Gleichung ist auf einen Verbrauch der Bromatome durch einen anderen Vorgang, als die Rekombination im Gasraum, noch nicht Rücksicht genommen. Um nun den Verbrauch durch Rekombination an der Wand zu berechnen, wollen wir folgende Idealisierungen einführen: das Reaktionsgefäss denken wir als unendlich ausgedehntes planparalleles Gefäss von 2 cm Dicke; in dessen Mittelebene legen wir den Anfangspunkt eines Koordinatensystems, die x-Achse stehe senkrecht auf ihr. Sämtliche auf die Wand auftreffenden Br-Atome sollen vernichtet werden, was leicht vorstellbar ist durch Annahme einer Adsorption, die lange genug dauert, um den Zutritt eines zweiten Atoms zu erlauben, wobei natürlich die adsorbierten Atome gemäss den Beobachtungen von Volmer über die Fläche der Wand beweglich sind. An der Wand ist dann $[Br]$ für alle Zeiten gleich Null. Eine Diffusion findet dann nur in der x-Richtung statt. Nach den Diffusionsgesetzen gilt für die hierdurch an der Stelle x hervorgerufene Änderung der Br-Konzentration z:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = 2D \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial x^2},$$

wo $2D$ die Diffusionskonstante der Br-Atome in dem betreffenden Gasgemisch ist; diesen Ausdruck haben wir zu Gleichung (13) noch hinzuzufügen. Wir bekommen also $\left(\text{mit der Abkürzung } a = \frac{k_{6'} k_9 p}{k_8}\right)$:

$$b - az^2 + D \frac{d^2 z}{dx^2} = 0. \qquad (14)$$

Integration liefert $z(x)$, die $[Br]$ in einer Ebene $x = \text{const}$; für die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit hat man dann noch z von $x=0$ bis $x=x_0=1$ zu mitteln, da für die gemessene mittlere Reaktionsgeschwindigkeit die mittlere $[Br]$ eingesetzt werden muss. Gleichung (14) ist integrierbar, sie führt auf ein elliptisches Integral:

$$x = \int \frac{dz}{\sqrt{\frac{2}{3}\frac{a}{D}z^3 - \frac{2b}{D}z + C_1}} + C_2,$$

das wegen des Auftretens der Integrationskonstanten C_1 unter dem Integralzeichen, und weil es nur x als Funktion von z liefert, sehr unhandlich ist.

Wir begnügen uns daher mit Näherungen. Zunächst ist es selbstverständlich, dass man für hohe Drucke wieder auf Gleichung (II) kommen muss [$D\frac{d^2z}{dx^2}$ kann in (14) neben den anderen Gliedern vernachlässigt werden]; man erhält dann

$$z = \sqrt{\frac{b}{a}} \quad \text{oder} \quad [Br] = \sqrt{\frac{J_{abs} \cdot k_8}{k_6 k_9 \cdot p}} \tag{15}$$

was in (10) eingesetzt natürlich wieder (II) ergibt. Wir setzen nun für die exakte Lösung[1])

$$z = \sqrt{\frac{b}{a}} \cdot y, \tag{16}$$

wobei $0 \leq y \leq 1$ sein muss, da ja $z = \sqrt{\frac{b}{a}}$ die obere Grenze für z ist. $y = \frac{z}{\sqrt{\frac{b}{a}}}$ stellt das Verhältnis dar der wirklichen $[Br]$ an einer Stelle zu der $[Br]$, die ohne Wandeinfluss dort herrschen würde. Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit $[Br]$ proportional ist, so ist y also das Verhältnis der wirklichen Geschwindigkeit unter den Versuchsbedingungen zu ihrem Grenzwert bei hohem p und J_{abs}, und zwar für ein bestimmtes x. Für die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit hat man wieder den Mittelwert $\bar{y}$ zu bilden zwischen $x=0$ und $x=x_0$. Aus (14) erhalten wir mittels der Substitution (16):

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{\sqrt{ab}}{D}(y^2 - 1). \tag{17}$$

---

[1]) Siehe M. Bodenstein, S. Lenher und C. Wagner, loc. cit.

Aus Gleichung (17) ersieht man, dass y (also auch $\bar{y}$) von a, b, D nur in der Form $\frac{\sqrt{ab}}{D} = \pi$ abhängig ist. Trägt man also die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten gegen diese Grösse π ab, so müssen sämtliche Punkte auf einer Kurve liegen; wie Fig. 3 zeigt, ist das in recht befriedigender Weise der Fall (genauere Diskussion siehe unten).

Als Näherung für kleine y erhält man ($y^2 \ll 1$)

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{\sqrt{ab}}{D}, \tag{18}$$

die integriert ergibt:

$$\bar{y} = \frac{\sqrt{ab}}{3D} x_0^2 = \frac{\sqrt{ab}}{3D} = \frac{\pi}{3}, \tag{19}$$

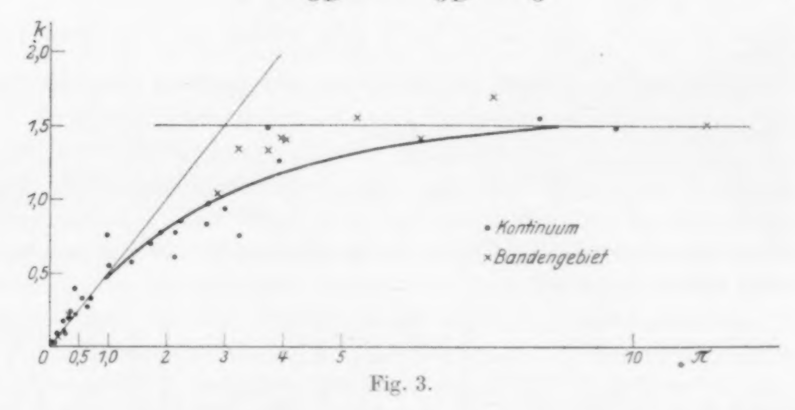


Fig. 3.

da $x_0 = 1$ cm ist. Man sieht also, dass $\bar{y}$ und damit auch k vom Nullpunkt linear mit π ansteigen muss, wie es auch Fig. 3 zeigt. In der Figur ist die Gerade $y = \frac{\pi}{3}$, d. h. $k = \frac{\pi}{3} k_\infty$ (k_∞ sei der Grenzwert für hohe Drucke) miteingezeichnet. Der beobachtete Kurvenverlauf schmiegt sich bei kleinen π-Werten dieser Geraden gut an, während die Kurve mit wachsendem π nach unten abbiegt und asymptotisch einem konstanten Grenzwert zustrebt. Anfang und Ende unserer Bestimmungsreihe entspricht daher vollkommen der Theorie; auf eine genauere Berechnung des Kurvenzweiges zwischen der Geraden $k = \frac{\pi}{3} k_\infty$ und der Asymptoten verzichteten wir, da sie zu kompliziert wäre.

Doch kann man auch ohne genauere Rechnung sehen, dass auch das Mittelstück der Kurve innerhalb der Fehlergrenzen unseren Ver-

suchen entsprechen muss. Gleichung (19) gilt ja nur unter der Voraussetzung $y^2 \ll 1$. Setzen wir darin statt y den Mittelwert $\bar{y} = \frac{\pi}{3}$ ein, so können wir sehen, wie gross die Abweichungen von der Geraden maximal sind und uns eine Anschauung von dem Mittelstück der Kurve bilden. Für $\pi = 1$ ist $\bar{y}^2 = 0{\cdot}09$, die Abweichung von der Geraden also kleiner als 10%; für $\pi = 2$ ist $\bar{y}^2 = \frac{4}{9}$, die Abweichung von der Geraden $< 45\%$.

Es ist natürlich zu berücksichtigen, dass wir bei der theoretischen Behandlung die Versuchsbedingungen idealisiert haben, was allerdings nicht von übermässig grossem Einfluss ist; für das Reaktionsgefäss

Tabelle 9. Versuche im Kontinuum.

Nr.	π	k	Nr.	π	k
61	0·038	0·029	34	0·69	0·43
48	0·044	0·043	51	0·97	0·76
38	0·053	0·036	30	1·01	0·55
39	0·063	0·048	33	1·42	0·57
37	0·067	0·037	28	1·73	0·70
38 a	0·091	0·037	24	1·90	0·78
66	0·105	0·067	36	2·14	0·61
62	0·13	0·083	60	2·16	0·78
49	0·23	0·18	45	2·23	0·85
67	0·25	0·11	29	2·69	0·84
39 a	0·27	0·092	57	2·70	0·97
32	0·33	0·20	25	3·00	0·94
35	0·36	0·244	31	3·24	0·75
50	0·44	0·401	63	3·74	1·49
32 a	0·47	0·22	46	3·93	1·26
37	0·57	0·33	58	8·40	1·55
35 a	0·66	0·27	59	9·71	1·49

Tabelle 10. Versuche im Bandengebiet.

Nr.	π	k
65	0·120	0·093
54	0·143	0·063
68	0·316	0·22
40	2·87	1·04
47	3·22	1·34
53	3·74	1·33
56	3·95	1·42
42	4·03	1·40
41	5·26	1·55
43	6·36	1·41
52	7·60	1·70
55	11·25	1·51
64	18·42	1·58

Tabelle 11. Versuche von Bodenstein und Lütkemeyer.

Nr.	π	k	Nr.	π	k
1	19·5	1·11	14	17·4	1·50
2	19·9	1·07	15	15·5	1·10
3	15·2	1·16	16	8·1	1·03
4	26·6	0·96	17	13·6	0·97
5	12·7	1·25	18	12·2	0·68
6	10·8	1·18	19	28·7	1·41
7	19·7	1·96	20	14·4	1·03
8	37·4	1·18	21	17·5	1·22
9	29·6	1·41	22	17·1	1·24
10	23·5	1·12	23	20·6	1·28
11	17·0	1·21	24	21·7	1·22
12	17·0	1·23	25	21·9	1·09
13	22·2	1·14	26	20·6	1·03
				Mittel:	1·18

von endlichen Dimensionen würde sich der Wandeinfluss etwas grösser ergeben, ebenso, wenn wir die Konvektion berücksichtigen würden.

Die der Darstellung in Fig. 3 zugrunde liegenden Werte der Konstanten mit den zugehörigen π-Werten aus unseren Versuchen finden sich in Tabelle 9 und 10, dasselbe für Lütkemeyers Versuche in Tabelle 11. Auch diese letzteren Versuche fügen sich unserer Darstellung gut ein[1]); der Mittelwert daraus ist etwa 20% kleiner als der Grenzwert, der sich für unsere Versuche ergibt, was durchaus innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Wir wählen als Mittel aus unseren und Lütkemeyers Versuchen für den Grenzwert der Reaktionsgeschwindigkeit $k_\infty = 1·35$. Dieses k entspricht aber nach (II) dem Ausdruck:

$$k = 2k_2\sqrt{\frac{k_8}{k_{6'}k_9}}.$$

Da man k_2 aus den Messungen der Dunkelreaktion von Bodenstein und Lind[2]) kennt, so kann man daraus $\frac{k_8}{k_{6'}k_9}$ berechnen. Das ist auf S. 121 ausgeführt und der dort angegebene Wert ist unserer Berechnung von π zugrunde gelegt. $2D$, die Diffusionskonstante der Br-Atome, schätzten wir in Wasserstoff von 760 mm Druck bei 226°

[1]) Die Schwankungen der Konstanten in unserer Darstellung sind nicht grösser, als in der alten von Bodenstein und Lütkemeyer; stärker fallen nur die zwei Versuche Nr. 7 und 18 heraus, die auch schon bei Lütkemeyer grössere Abweichungen zeigten. Ist diese Abweichung reell, so dürfte sie dadurch bedingt sein, dass der Dreierstosseinfluss von Br_2 grösser ist als der von H_2, was nicht unwahrscheinlich ist. [2]) Siehe Bodenstein und Lütkemeyer, loc. cit., S. 226 bis 227.

zu $1{\cdot}154\ \mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{sec}^{-1}$ [1]). Wir nahmen weiter an, dass sich die Diffusionskonstanten in He, H_2, O_2, Br_2 wie 2:1:0·4:0·2 verhalten, und dass die reziproke Diffusionskonstante in HBr dem Mittelwert zwischen H_2 und Br_2 entspricht, dass also die Diffusionskonstante während eines Versuchs zeitlich als konstant betrachtet werden darf. Mit diesen Annahmen ergibt sich der Zahlenwert von π:

$$\pi = \frac{\sqrt{ab}}{D} = \frac{\sqrt{J_{\mathrm{abs}}} \cdot \sqrt{\frac{k_{6'} k_9 \cdot p}{k_8}}}{D} = 1{\cdot}73 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{J_{\mathrm{abs}}} \cdot \sqrt{p} \cdot P,$$

wo für p die Gesamtkonzentration in Molen pro Kubikzentimeter einzusetzen ist, während

$$P = \frac{1}{2} He + H_2 + 2{\cdot}5\, O_2 + 5\, Br_2$$

ist, gemessen in Millimeter Hg bei 226°. Dieser Ausdruck trägt der Druckabhängigkeit von D Rechnung.

Für die Gerade $k = \bar{y} \cdot k_\infty = \frac{\pi}{3} \cdot k_\infty$, die in der Figur mit eingezeichnet ist, ist der Grenzwert $k_\infty = 1{\cdot}5$, wie er unseren Messungen entspricht, benutzt worden. Zur Veranschaulichung weisen wir noch darauf hin, dass die Grösse π [2]) annähernd proportional ist mit $J_{\mathrm{abs}}^{1/2} \cdot p^{3/2}$, wo p der Gesamtdruck ist; denn es ist ja D umgekehrt proportional dem Druck, a dem Druck direkt proportional.

Die oben angenommenen Verhältnisse der Diffusionskonstanten sind dem Sinne nach sicher richtig, ob die numerischen Werte ganz exakt sind, ist nicht von so grosser Bedeutung; denn erstens haben wir die Dreierstosswirksamkeit für alle Molekeln, also H_2, Br_2, O_2 und HBr als gleich angenommen, für $He = 0$ gesetzt; daran muss man bei Abweichungen einzelner Versuche denken und auch berücksichtigen, dass man Änderungen an den oben angenommenen Diffusionskonstanten zum Teil durch geeignete Wahl von k_9, d. h. Berück-

[1]) Dass wir diesen Wert auf drei Stellen hier angeben, kommt daher, dass wir an den anderen in die Grösse π eingehenden Konstanten noch geringfügige Änderungen anbringen mussten, nachdem wir diese Rechnungen schon durchgeführt hatten. Um nicht die ganzen Werte neu berechnen zu müssen, halfen wir uns so, dass wir den Wert von D entsprechend änderten, so dass π denselben Wert behielt wie vorher. [2]) Da J_{abs} im Verlauf eines Versuchs abnimmt, muss auch π abnehmen und mit ihm die Reaktionsgeschwindigkeit; darauf beruht das des öfteren beobachtete Fallen der Geschwindigkeitskonstanten.

sichtigung der spezifischen Wirksamkeit der einzelnen Gase bei Dreierstössen, kompensieren könnte. Zweitens haben wir immer vorausgesetzt, dass jedes auf die Wand auftreffende *Br*-Atom dort vernichtet wird; es ist aber denkbar, dass dieser Prozess durch andere an der Wand adsorbierte Gase beeinflusst wird. Ein solcher Einfluss könnte eine Verkleinerung der Diffusionskonstanten vortäuschen.

Besonders überzeugend spricht für unsere Erklärung, dass der bei Fremdgaszusatz zu erwartende Effekt, eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (auch wenn man nach der alten Formel rechnet, nicht zu hohen Druck vorausgesetzt) klar zu erkennen ist. Trotzdem müssen im hinreichend weiten Gefäss, wo die Wand keine Rolle spielt, Fremdgase (Edelgase ausgenommen) stark hemmen, sofern man die ohne Berücksichtigung der Dreierstösse berechnete Geschwindigkeitskonstante betrachtet, wie das ja auch früher schon gefunden wurde (I. Mitteilung).

Noch ein paar Worte über die Reaktion im Bandengebiet. Aus der Fig. 3 ersieht man, dass die Punkte für Bandengebiet und für Kontinuum praktisch zusammenfallen; die geringen systematischen Abweichungen können ohne weiteres Versuchsfehlern zugeschrieben werden, etwa Fehlern in der Energiemessung. (Dass und wann die im Kontinuum gebildeten angeregten Bromatome keine besondere Wirkung haben, darauf wollen wir weiter unten noch zurückkommen.) Dann ist es wohl die einzige ohne komplizierte Zusatzannahmen mögliche Konsequenz, der Reaktion im Bandengebiet denselben Mechanismus zuzuschreiben wie der im Kontinuum; dazu ist nur nötig, dass die primär durch Licht nur angeregten Molekeln nachher noch in Atome zerfallen, wozu ja keine Energiezufuhr mehr nötig ist, wenn zwei unangeregte Atome entstehen. Hierzu wäre dann wahrscheinlich wieder ein Zusammenstoss nötig und es wäre für diesen Vorgang ein Druckeinfluss zu erwarten, der dem bei der Rekombination der Bromatome entgegenarbeiten, d. h. mit fallendem Druck die Zahl der gebildeten Atome und damit die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen würde. Aber dieser Einfluss wird erst bei Drucken merkbar, bei denen die Fluorescenzstrahlung der Molekeln auftritt, also von etwa 0·1 mm abwärts. Es war geplant, dies experimentell zu prüfen; da aber infolge des Wandeinflusses solche Messungen äusserst erschwert sind, wurde vorläufig davon Abstand genommen. Die Versuche lassen sich am besten darstellen, wenn man annimmt, dass jede im Bandengebiet angeregte Brommolekel auch in Atome zerfällt; innerhalb der

Fehlergrenzen ist es aber auch mit ihnen verträglich, wenn nur ein grosser Bruchteil der angeregten Molekeln zerfällt[1]).

Unser Ergebnis, dass praktisch im ganzen Spektralbereich die Reaktion in gleicher Weise verläuft, zeigt die Berechtigung der Methodik von Bodenstein und Lütkemeyer, mit weissem Licht zu arbeiten. Umgekehrt hätte man mit einer gewissen Sicherheit schon früher aus der ausserordentlich guten Übereinstimmung der Versuche von Bodenstein und Lütkemeyer mit den thermischen Versuchen, sowie mit allen theoretischen Konsequenzen (bis auf die Druckabhängigkeit) schliessen dürfen, dass die Reaktion im Bandengebiet ebenso verläuft wie im Kontinuum; wenigstens sobald nur einmal überhaupt feststand, dass eine Reaktion dort statthatte.

Die Ergebnisse.

Wir glauben, dass die vorangehenden Betrachtungen gezeigt haben, dass das verallgemeinerte Bodensteinsche Reaktionsschema [Gleichungen (1) bis (9), S. 109] allen Tatsachen, die bei der Bromwasserstoffreaktion beobachtet werden, gerecht wird. Es ist vielleicht nicht überflüssig, wenn wir die Erkenntnisse, die über die Teilreaktionen bei der Bromwasserstoffbildung gewonnen sind, hier noch einmal im Zusammenhang besprechen.

I. Der photochemische Primärprozess.

Die Geschwindigkeit von

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2\,Br \qquad (1)$$

ist im Licht gegeben durch die Zahl der in der Zeiteinheit absorbierten Quanten. Gemäss den Ergebnissen der Bandenspektroskopie[2]) zerfällt eine Molekel, die Licht aus dem Kontinuum absorbiert hat, in ein normales und ein angeregtes Atom. Durch Absorption von Licht aus dem Bandengebiet wird die Molekel primär nur angeregt; sie kann erst nachträglich, etwa durch Stoss, in Atome zerfallen, und zwar ist zu einem Zerfall in normale Atome keine weitere Energiezufuhr nötig. Da die Reaktionsgeschwindigkeit im Bandengebiet praktisch identisch ist mit der im Kontinuum, so muss der Zerfall ohne Energiezufuhr stattfinden, und zwar mit einer sehr grossen Ausbeute, es

[1]) Inzwischen konnten wir zeigen, dass die Photobromierung von Cyclohexan im Bandengebiet und im Kontinuum nach derselben Geschwindigkeitsgleichung und mit derselben Quantenausbeute verläuft. Dadurch wird unsere Auffassung gestützt, dass im Bandengebiet ebenfalls Atome entstehen. [2]) J. Frank, H. Kuhn und H. Sponer, loc. cit.

können also nur normale Atome entstehen. Die Bedeutung der im Kontinuum gebildeten angeregten *Br*-Atome für die Reaktion wird unter II diskutiert.

Auf die Grösse k_1 bei der Dunkelreaktion gehen wir erst unten ein (S. 122).

II. Die Dunkelreaktionen.

Die Geschwindigkeitskonstante von (2)

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H \qquad (2)$$

k_2 wird berechnet[1]) aus der von LIND[2]) gemessenen Geschwindigkeit der Dunkelreaktion (Konstante k_{therm}) und der Konstanten der Bromdissoziation K[3]); es ist ja[4])

$$k_{\text{therm}} = k_2 \cdot \sqrt{K}.$$

Für die Gleichgewichtskonstante K benutzten wir im Anschluss an WOHL[5]), indem wir für die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt den aus den optischen Daten bestimmten Wert $Q_0 = 45\,200$ cal einsetzten, die Darstellung

$$\log K_p = -\frac{9888}{T} + 1{\cdot}5 \log T - \frac{F_s}{4{\cdot}571\, T} + 1{\cdot}180$$

mit

$$F_s = T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_s dT,$$

wo C_s der auf die Schwingungen in der Br_2-Molekel entfallende Teil der Molekularwärme ist, berechnet für 2·2 Freiheitsgrade mit $\beta \nu = 600$.

Damit erhält man durch eine analoge Rechnung, wie sie BODENSTEIN durchgeführt hat

$$\log k_2 = -\frac{3856}{T} + 12{\cdot}308 + 0{\cdot}5 \log T.$$

Wir haben dabei noch berücksichtigt, dass k_2 als Stosszahl mit $\sqrt{T}$ proportional ist.

k_2 ist im wesentlichen eine Stosszahl · e-Potenz:

$$4{\cdot}55 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{17600}{RT}}\ ^{6)}$$

wo die Aktivierungswärme von 17600 cal nahe gleich der Wärmetönung der endothermen Reaktion $Br + H_2 = HBr + H - 16000$ cal ist.

---

[1]) M. BODENSTEIN und LÜTKEMEYER, loc. cit. [2]) M. BODENSTEIN und S. C. LIND, loc. cit. [3]) M. BODENSTEIN und F. CRAMER, Z. Elektrochem. 22, 327. 1916. [4]) Siehe BODENSTEIN und LÜTKEMEYER. [5]) K. WOHL, Z. physikal. Chem. 110, 166. 1924. [6]) Die Stosszahl ist für 500° abs. berechnet.

Die Wärmetönung von 16000 cal ergibt sich unter Benutzung der aus den Bandenspektren gewonnenen Werte für die Dissoziationswärme von H_2 und Br_2, sowie des alten Wertes für die Bildungswärme von Bromwasserstoff aus den Elementen. Die Differenz von ~ 1600 cal zwischen berechneter Wärmetönung und Aktivierungswärme kann auf Versuchsfehlern beruhen, die bei der Bestimmung der Aktivierungswärme und durch die Wärmetönung der Bromwasserstoffbildung eingehen. Die Folgerungen, die man zu ziehen hat, wenn die Differenz reell ist, sind unter 3 und 4 besprochen. Da die Stosszahl von $Br + H_2$ etwa $2 \cdot 10^{14}$ ist, so dürfte in k_2 vielleicht noch ein sterischer Faktor $^1/_4$ bis $^1/_5$ enthalten sein, wie ihn die Quantenmechanik wahrscheinlich macht. Nach LONDON[1]) ist die Aktivierungswärme bei einer solchen Elementarreaktion abhängig von der Richtung, in der das *Br*-Atom auf die H_2-Molekel auftrifft; da nur die Stösse mit der kleinsten Aktivierungswärme massgebend sind, so drückt sich das in einer Verkleinerung der wirksamen Stosszahl, also in einem sterischen Faktor aus.

Zwei weitere Fragen müssen hier noch diskutiert werden. Erstens: In welcher Form muss die Aktivierungswärme vorhanden sein, zweitens: spielen die beim Primärvorgang im Kontinuum gebildeten metastabilen Br'-Atome im $^2P_1$-Zustand eine besondere Rolle? Nehmen wir die letzte vorweg: es beträgt die Energie der angeregten Bromatome 10·4 kcal je Mol, ist also mit der Aktivierungswärme von 17·6 kcal durchaus kommensurabel. Experimentell ergibt sich, dass diesen angeregten Bromatomen kein besonderer Einfluss zukommt. Denn der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktion ist der, welcher für gewöhnliche Bromatome sich berechnet und ein Unterschied der Umsetzung im Kontinuum (mit angeregten Bromatomen) und im Bandengebiet (mit gewöhnlichen Bromatomen) tritt nicht auf. Ausserdem könnte im Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit im Kontinuum nicht $\sqrt{J_{abs}}$ auftreten, wenn die primär gebildeten Br'-Atome eine Rolle spielen; denn deren Zahl ist der ersten Potenz von J_{abs} proportional.

Das könnte dahin gedeutet werden, dass die Br'-Atome nicht anders als gewöhnliche Atome reagieren können. Aber eine solche wenig befriedigende Vorstellung ist unnötig. Denn nimmt man an, dass ihre 10·4 kcal Anregungsenergie der Aktivierungswärme voll zugute kommen, so bleibt immer noch der Rest von 7·2 kcal in normaler

---

[1]) F. LONDON, SOMMERFELD-Festschrift 1928, S. 112.

Weise zu decken. Auch für die Br'-Atome führt daher erst jeder $\varepsilon^{-\frac{7200}{RT}}$, also jeder $\sim 10^3$te Stoss zur Reaktion, d. h. es ist für sie reichlich Gelegenheit, ihre Anregungsenergie vorher durch Stösse zu verlieren.

Nicht so leicht zu beantworten ist die andere Frage, nämlich die nach dem Sitz der Aktivierungswärme. Hierfür gibt es drei Möglichkeiten, wenn man von einer Mitwirkung der Rotationsenergie absieht:

1. Die Aktivierungswärme beruht auf der kinetischen Energie der Relativbewegung von Br und H_2.

2. Sie setzt sich zusammen aus Schwingungsenergie von H_2 und kinetischer Energie.

3. Sie setzt sich zusammen aus Anregungsenergie der Br'-Atome und kinetischer Energie.

Im letzteren Falle wäre für die Reaktionsgeschwindigkeit die Gleichgewichtskonzentration der Br'-Atome, nicht die Zahl der primär gebildeten massgebend. Dass die Aktivierungswärme allein aus Schwingungsenergie der H_2-Molekel besteht, ist wegen der Grösse des Schwingungsquants von H_2 unmöglich; die Aktivierungswärme entspricht $1^1/_2$ Schwingungsquanten. Weitere Aussagen kann nur das Experiment liefern. Den Weg dazu habe ich an anderer Stelle (loc. cit.) angedeutet; leider führten die Versuche auf grosse Schwierigkeiten und sind noch nicht abgeschlossen.

Die Reaktionen (3) und (4)

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br, \tag{3}$$

$$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br \tag{4}$$

sind beide exotherm. Nach den alten Vorstellungen von HERZFELD[1]) sollten sie daher ohne Aktivierung verlaufen, bei (4) sollte eventuell ein sterischer Faktor auftreten, für den sich aus BODENSTEINS Messungen $\sim {}^1/_{10}$ ergibt.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 ist eingehend diskutiert von BODENSTEIN und JUNG[2]). $\frac{k_3}{k_4}$ ergibt sich als temperaturunabhängig. Daraus schloss man, dass k_3 und k_4 einzeln temperaturunabhängig seien, da es äusserst unwahrscheinlich ist, dass beide Reaktionen mit derselben Aktivierungswärme verlaufen. Wenn nun die Aktivierungswärme von (4) Null ist, so ist die der Gegenreaktion (2) gleich der Wärmetönung (TRAUTZ); daher konnten

[1]) K. F. HERZFELD, loc. cit. (Ann. Phys.). [2]) M. BODENSTEIN und G. JUNG, Z. physikal. Chem. 121, 127. 1926.

Bodenstein und Jung[1]) aus dem Temperaturkoeffizienten der Bromwasserstoffreaktion die Dissoziationswärme der H_2-Molekel berechnen zu 106000 cal, statt des erst später optisch bestimmten Wertes von 101000 cal. Die Differenz zwischen beiden Werten verringert sich um einiges, wenn man den optisch bestimmten Wert für die Dissoziationswärme der Br_2-Molekel benutzt. Wir haben oben unter 2 den Gedankengang von Bodenstein und Jung umgekehrt und mit der bekannten Dissoziationswärme von H_2 die Wärmetönung der Reaktion (2) berechnet. Wenn die Differenz von etwa 1600 cal zwischen Wärmetönung und Aktivierungswärme reell ist, so bedeutet das, dass die Reaktion (4) und damit auch (3) mit einer Aktivierungswärme von 1600 cal verläuft. Auch das wäre nach der Quantenmechanik zu verstehen[2]). Bei einer solchen exothermen Reaktion zwischen einem Atom und einer zweiatomigen Molekel muss ein Potentialbuckel überwunden werden, ehe eine Reaktion stattfinden kann. Immerhin besteht aber auch noch die Möglichkeit, dass diese geringe Aktivierungswärme durch Versuchsfehler vorgetäuscht ist.

Nun die Reaktionen:

$$Br + Br \xrightarrow{k_{6'}} Br_2', \qquad (6')$$

$$Br_2' \xrightarrow{k_8} Br + Br, \qquad (8)$$

$$Br_2' + N^{3)} \xrightarrow{k_9} Br_2 + N. \qquad (9)$$

Als Mittel für die Geschwindigkeitskonstante der Bromwasserstoffbildung bei hohen Drucken, also unter Ausschluss der Wand, fanden wir aus unseren und Bodenstein und Lütkemeyers Versuchen $k_\infty = 1{\cdot}35$ (siehe oben S. 114), also auf Sekunden als Einheit bezogen: $2{\cdot}25 \cdot 10^{-2}$. Nun ist unser k (siehe oben S. 114):

$$k = 2\,k_2 \sqrt{\frac{k_8}{k_{6'}\,k_9}}.$$

Mit den Werten für k und k_2 (siehe S. 118) ergibt sich daraus:

$$\frac{k_8}{k_{6'}\,k_9} = \frac{k^2}{4\,k_2^2} = \frac{5{\cdot}08 \cdot 10^{-4}}{4\,(8{\cdot}53 \cdot 10^5)^2} = 1{\cdot}75 \cdot 10^{-16}.$$

Diesen Wert haben wir oben (S. 115) für die Berechnung von π eingesetzt. Die Geschwindigkeitskonstante für die Bromrekombination wird also:

$$k_6 = \frac{k_{6'} \cdot k_9 \cdot p}{k_8} = 5{\cdot}71 \cdot 10^{15} \cdot p.$$

---

[1]) Bodenstein und Jung, loc. cit. [2]) London, loc. cit. [3]) N bedeutet irgendeine Molekel.

Für Atmosphärendruck, $4{\cdot}46 \cdot 10^{-5}$ Mol $\cdot$ cm^{-3}, wird dies gleich $2{\cdot}55 \cdot 10^{11}$. Die Stosszahl der *Br*-Atome, $k_{6'}$, wird mit $\sigma_{Br} = 3 \cdot 10^{-8}$ cm: $k_{6'} \sim 5 \cdot 10^{13}$, also ist bei Atmosphärendruck der Ausbeutefaktor etwa $^1/_{200}$, etwas grösser, als ihn BODENSTEIN berechnet hatte. Nimmt man k_9 als mittlere Stosszahl der Br_2'-Quasimolekeln mit den anderen anwesenden Gasen zu $4 \cdot 10^{14}$ an, so wird

$$k_8 = 1{\cdot}75 \cdot 10^{-16} \cdot 5 \cdot 10^{13} \cdot 4 \cdot 10^{14} = 3{\cdot}5 \cdot 10^{12},$$

also die Lebensdauer der Br_2-Quasimolekel

$$\tau = \frac{1}{k_8} \sim 3 \cdot 10^{-13} \text{ sec}.$$

HERZFELD hatte $\sim 10^{-13}$ sec vorausberechnet. Es ist dies etwa dieselbe Zeit; die zwei Atome beim Stoss zusammen sind, berechnet aus atomaren Dimensionen, dividiert durch atomare Geschwindigkeit. Die Rekombination der *Br*-Atome findet also unter Dreierstoss statt. $k_{6'}$ und k_9 werden die Temperaturabhängigkeit von Stosszahlen haben, also mit $\sqrt{T}$ variieren. Dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigt k_8, wenn man gewöhnliche Dreierstösse ins Auge fasst. Dann ist nämlich k_8 der reziproke Wert der Stossdauer und die Stossdauer ist umgekehrt proportional der Molekulargeschwindigkeit.

Wir wollen nun noch die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls der Brommolekel berechnen. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 dieser Reaktion ergibt sich aus den Beziehungen:

$$k_{\text{therm}} = 2\, k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \quad \text{und} \quad k_{\text{Licht}} = 2\, k_2 \sqrt{\frac{k_8}{k_{6'}\, k_9}}$$

[aus Gleichung (I) und (II), I. Mitteilung] zu

$$k_1 = \frac{k_{\text{therm}}^2}{k_{\text{Licht}}^2} \cdot p,$$

wenn man berücksichtigt, dass k_6, die Geschwindigkeitskonstante der Bromrekombination, gleich

$$\frac{k_{6'}\, k_9\, p}{k_8}$$

ist, wie man durch Vergleich von Gleichung (I) und (II) sieht. Für k_{Licht} ist der von uns gemessene Wert auf Sekunde als Einheit bezogen, einzusetzen; k_{therm} wird aus den Messungen von BODENSTEIN und LIND entnommen, wobei zu berücksichtigen ist, dass die von LIND angegebene Konstante

$$k_{\text{Lind}} = 5 \cdot k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}; \quad \text{also} \quad k_{\text{therm}} = \frac{2}{5}\, k_{\text{Lind}}$$

ist[1]). Damit wird

$$k_1 = \frac{4}{25} \frac{k^2_{\text{Lind}}}{k^2_{\text{Licht}}} \cdot p$$

und das gibt für $\sim 500°$ abs.:

$$k_1 \sim 2{\cdot}3 \cdot 10^{-4} \cdot p.$$

k_1 ist unabhängig von einem Fehler in der Extrapolation des Gleichgewichts. Der Fehler in k_{Lind} dürfte zu vernachlässigen sein. Die Unsicherheit in k_{Licht} ist im wesentlichen bedingt durch die von J_{abs}, die mit einem Faktor 2 bzw. $^1/_2$ sehr hoch angesetzt ist. In k^2_{Licht} geht der Fehler von J_{abs} mit der ersten Potenz ein. Grösser ist also auch die Unsicherheit von k_1 nicht.

Für hohen Druck hat man für k_6 den exakten Ausdruck

$$k_6 = \frac{k_{6'} k_9 p}{k_8 + k_9 p}$$

einzusetzen und erhält dann, wenn K die Gleichgewichtskonstante bezeichnet

$$k_1 = K \cdot k_6 = K \frac{k_{6'} k_9 p}{k_8 + k_9 p},$$

einen Ausdruck, der erst für sehr grosse Drucke ($>$ 100 Atm.) annähernd druckunabhängig wird. Darin unterscheidet sich diese Reaktionsgeschwindigkeit charakteristisch von der experimentell gemessener monomolekularer Reaktionen, die ja immer mehr als zweiatomige Molekeln betreffen.

Nach den üblichen Vorstellungen ist die Zahl der Br_2-Molekeln, die in der Zeiteinheit zerfallen können, höchstens gleich der Zahl der in der Zeiteinheit aktivierten Molekeln. Bezeichnen wir mit Z_{11} die Stosszahl der Brommolekeln, so ist die hierfür in Frage kommende Geschwindigkeitskonstante

$$Z_{11} \cdot e^{-\frac{45200}{RT}} \cdot p = \varkappa;$$

mit $\sigma_{Br_2} = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ cm erhalten wir für diese Grösse $\varkappa = 2 \cdot 10^{-6}$ bei 500° abs. Also

$$\frac{k_1}{\varkappa} \sim 100.$$

Danach würden etwa 100mal mehr Brommolekeln zerfallen, als durch Aktivierung nachgeliefert werden.

Man könnte zur Erklärung dafür zunächst daran denken, dass für die Energienachlieferung der Brommolekeln ein vergrösserter Wirkungsquerschnitt einzusetzen sei. Eine Vergrösserung um das

[1]) Siehe Bodenstein und Lütkemeyer, S. 226.

100fache halten wir aber hier für sehr unwahrscheinlich, weil ein ebenso vergrösserter Wirkungsquerschnitt natürlich auch für die Desaktivierung der Quasimolekeln in Frage kommen müsste; dann wäre man wieder gezwungen anzunehmen, dass Desaktivierung nur in einem geringen Teil der Stösse stattfindet. Vielleicht aber ist eine andere Erklärung möglich.

Da bei der Desaktivierung im Dreierstoss einatomige Gase (*He*, *A*) nur wenig wirksam sind, so wird man annehmen dürfen, dass bei der Desaktivierung einer Quasimolekel sich die Energie im wesentlichen auf die Schwingungs- und vielleicht Rotationsenergie der beiden Molekeln (der neu gebildeten und der stossenden) verteilen wird. Daher sind wir berechtigt, für den inversen Prozess, die Aktivierung durch Stoss, in erster Linie Übertragung von Schwingungsenergie verantwortlich zu machen. Wir stellen uns also vor, dass eine zweiatomige Molekel in Atome zerfällt, wenn sie Schwingungsenergie besitzt, die gleich oder grösser als ihre Dissoziationsenergie ist. Wenn wir nur die Übertragung von Schwingungsenergie von einer Molekel auf eine zweite berücksichtigen, so kann Aktivierung und danach Zerfall einer Molekel stattfinden, wenn die Summe der Schwingungsenergien zweier zusammenstossender Molekeln gleich oder grösser ist als die Dissoziationswärme. Klassisch gerechnet erhalten wir für die auf diese Weise mögliche Zahl von Aktivierungen folgendes: Z_{11} sei wieder die Stosszahl der Brommolekeln, Q sei die Dissoziationswärme; dann ist die Zahl der Stösse von Molekeln mit einer Energie zwischen E und $E + dE$ mit Molekeln mit einer Energie $\geqq Q - E$ gleich:

$$Z_{11} \frac{1}{RT} e^{-\frac{E}{RT}} n\, dE \cdot e^{-\frac{Q-E}{RT}} n = Z_{11} \frac{1}{RT} e^{-\frac{Q}{RT}} n^2 dE\ ^{1)}.$$

Die Zahl aller Stösse zwischen Molekeln mit einer gesamten Schwingungsenergie $\geqq Q$ erhalten wir durch Integration von 0 bis Q zu:

$$Z_{11} \frac{Q}{RT} e^{-\frac{Q}{RT}} n^2.$$

Dabei sind Stösse, bei denen eine Molekel von vornherein eine Energie $\geqq Q$ enthält, nicht mitgezählt, da wir annehmen, dass solche Molekeln nicht existenzfähig sind. Ausserdem wäre ihre Zahl gegenüber dem obigen Ausdruck zu vernachlässigen $\left(\frac{1}{45}\right)$. Der Faktor $\frac{Q}{RT}$ ist in unserem Falle etwa 45 (bei 500° abs.), könnte also die beob-

[1]) n Zahl der Molekeln im Kubikzentimeter.

achtete Diskrepanz erklären[1]). Der dann noch übrigbleibende Unterschied 100:45 kann ohne weiteres durch die Unsicherheit der Messungen und der Stossquerschnitte gedeutet werden.

Den Mechanismus des Zerfalls der Brommolekel muss man sich natürlich als genaue Umkehrung der Rekombination vorstellen: also wenn eine Br_2-Molekel die Aktivierungswärme Q gleich der Dissoziationswärme (im wesentlichen in Form von Schwingungsenergie) durch Stoss aufgenommen hat, so wird sie zu einer Quasimolekel, die nach einer kurzen Lebensdauer von $\sim 10^{-13}$ sec zerfällt, sofern sie nicht vorher durch Stoss desaktiviert wird; bei den praktisch in Frage kommenden Drucken zerfällt jede aktivierte Molekel. Die Möglichkeit einer Desaktivierung vor dem endgültigen Zerfall muss nur deshalb mit berücksichtigt werden, damit man auch bei hohen Drucken eine der Rekombinationsgeschwindigkeit entsprechende Druckabhängigkeit des Zerfalls erhält; es wird dann nämlich bei sehr hohen Drucken die Zerfallsgeschwindigkeit druckunabhängig. Dieser Mechanismus ist selbstverständlich ein ganz anderer, als bei den experimentell untersuchten monomolekularen Reaktionen von Molekeln mit vielen inneren Freiheitsgraden[2]). Ob man beim Zerfall und bei der Rekombination den Begriff der Quasimolekel einführt, ist wohl nur eine Definitionsfrage. Eine schöne Bestätigung der ganzen Untersuchungen wäre es natürlich, wenn es auf irgendeine Weise gelänge, die Zerfallsgeschwindigkeit der Br_2-Molekel direkt zu messen.

Frenkel und Semenoff[3]) haben den Mechanismus des Zerfalls zweiatomiger Molekeln diskutiert und sind dabei zu dem Resultat gelangt, dass ein Zerfall durch Stoss

$$A_2 + \vec{N} \rightarrow A + A + N$$

nur äusserst selten vorkommt ($\vec{N}$ ist eine fremde Molekel mit hoher kinetischer Energie). Von den Stössen mit hinreichender Energie führt bloss der Bruchteil 10^{-5} zur Dissoziation. Dieser Schluss ist irrig. Er ist gewonnen aus der Untersuchung der Geschwindigkeit der Rekombination im Dreierstoss

$$A + A + N \rightarrow A_2 + \vec{N}.$$

[1]) Er würde noch grösser werden, wenn man auch noch Übertragung von Translationsenergie und Rotationsenergie berücksichtigte. [2]) Siehe M. Polanyi und G. Wigner, Z. physikal. Chem. 139, 439. 1928. [3]) J. Frenkel und N. Semenoff, Z. Physik 48, 216. 1928.

Dabei ist als Gleichgewichtskonstante

$$K_p = f \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}; \quad f \cong 1$$

benutzt worden, während sich in Wirklichkeit für $f \sim 10^5$ (bei $T = 1000°$ abs.) ergibt; da ausserdem die Stossquerschnitte etwas niedrig angesetzt sind, so haben FRENKEL und SEMENOFF die Geschwindigkeit dieses Prozesses um mindestens 5 Zehnerpotenzen zu klein berechnet.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der die Bildungsgeschwindigkeit von Bromwasserstoff im Licht in Abhängigkeit vom Druck untersucht werden kann und die auch für ähnliche photochemische Messungen geeignet sein dürfte.

Mit ihr wurde die Bildungsgeschwindigkeit über ein grösseres Druckintervall gemessen, sowohl im Licht aus dem Kontinuum, als auch aus dem Bandengebiet der Bromabsorption.

Die Reaktionsgeschwindigkeit im Bandengebiet und im Kontinuum ist praktisch gleich.

Die beim Primärakt im Kontinuum entstehenden angeregten *Br'*-Atome verhalten sich für die Reaktionsgeschwindigkeit ebenso wie die unangeregten, bzw. werden desaktiviert, ehe sie zur Reaktion kommen.

Die *Br*-Atome rekombinieren im Dreierstoss, können aber ausserdem auch an der Wand vernichtet werden, so dass sich ein charakteristischer Einfluss der Wand auf die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt, analog wie ihn BODENSTEIN, LENHER und WAGNER beim Phosgen gefunden haben.

Die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen an der *HBr*-Bildung beteiligten Reaktionen werden neu berechnet und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Sämtliche Geschwindigkeitskonstanten kann man mit der hierbei in Frage kommenden Genauigkeit theoretisch vorausberechnen. Dabei bleiben durchweg die Ansätze richtig, die HERZFELD gemacht hatte.

Herrn Prof. BODENSTEIN bin ich für viele Anregungen und für die Förderung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglichte die Durchführung der Arbeit durch Gewährung eines Forschungsstipendiums,

sowie durch Bereitstellung von Apparaten; dafür sei ihr auch an dieser Stelle gedankt.

Anmerkung bei der Korrektur. Erst als diese Arbeit schon im Druck war, wurde ich auf eine Arbeit von BRIERS und CHAPMAN (Journ. Chem. Soc. 1928, 1802) aufmerksam über den „Einfluss der Lichtintensität auf die Geschwindigkeit der photochemischen Vereinigung von Brom und Wasserstoff und die Bestimmung der mittleren Lebensdauer eines postulierten Katalysators". Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist einer Potenz der Lichtintensität, die zwischen $^1/_2$ und 1 variiert, und die um so grösser ist, je geringer die Lichtintensität ist. Die Geschwindigkeit, mit der der „Katalysator" verschwindet, ist gegeben als Summe einer monomolekularen und einer bimolekularen Reaktion, seine Lebensdauer beträgt unter den Versuchsbedingungen von BRIERS und CHAPMAN $\sim$ 0·063 sec. Eine theoretische Deutung wird nicht gegeben. Diese Resultate lassen sich qualitativ und quantitativ auf Grund der vorliegenden Arbeit deuten. Die monomolekulare Reaktion entspricht der Diffusion der Atome an die Wand, die bimolekulare Reaktion der Rekombination im Gasraum (dass diese Reaktion in Wirklichkeit trimolekular ist, musste CHAPMAN entgehen, da er bei seinen Versuchen den Gesamtdruck nicht variierte). Genauere Angaben finden sich in einer demnächst im Journ. Chem. Soc. erscheinenden Arbeit von M. BODENSTEIN, W. JOST und G. JUNG.

Berlin, Physikal.-chem. Institut d. Universität.

Über organische Dipolmoleküle mit einfach und doppelt gebundenem Sauerstoff.

Von

K. L. Wolf.

(Eingegangen am 26. 3. 29.)

Es wird einfach und doppelt gebundener Sauerstoff als momentbestimmender Teil organischer Dipolmoleküle diskutiert. Beim einfach gebundenen Sauerstoff wird durch Annahme einer Valenzwinkelung am O bei der Berechnung von Dipolmomenten bisubstituierter Benzole aufgetretene Schwierigkeiten behoben, wobei gleichzeitig Widersprüche in den „Vorzeichen" der Gruppenmomente verschwinden. Für den Carbonylsauerstoff werden zwei Bindungsmöglichkeiten diskutiert. In diesem Zusammenhang werden die Resultate von Messungen der Momente und Ultraviolettabsorption von Cyclohexanon und Menthon mitgeteilt. Schliesslich wird noch die Frage aufgeworfen, wie der saure Charakter der OH-Gruppe in der Kombination $CO\,.\,OH$ modellmässig zu verstehen sein könnte.

Die grosse Reihe von Bestimmungen der Dipolmomente organischer Moleküle hat erkennen lassen, dass die Grösse des Gesamtmoments in monosubstituierten, gesättigten Kohlenwasserstoffen und Benzolderivaten bestimmt ist durch den Substituenten, der deshalb oft als die „polare Gruppe" in dem homöopolaren Molekül bezeichnet wird. Es bedingt nämlich die gleiche Gruppe in homologen Kohlenwasserstoffen unabhängig von der Länge der Kohlenwasserstoffkette immer das genau oder doch fast genau gleiche Dipolmoment. Dagegen scheint das durch die gleiche Gruppe bedingte Moment, wenn die Gruppe in eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette eingebaut ist, in manchen Fällen etwas verschieden zu sein von dem Moment, das sie einem ungesättigten Kohlenwasserstoff erteilt, sowie von demjenigen, das ihr zugeschrieben werden muss, wenn sie als Substituent am Benzolring steht[1]). Als Gründe für diese Abhängigkeit der Grösse des Gruppenmoments von der Natur von an sich unpolaren Kohlenwasserstoffen dürften vor allem die folgenden beiden angesehen werden müssen: Einmal ist die polare Gruppe bei den hier betrachteten Mole-

[1]) Ausführliche Zusammenstellung des experimentellen Materials siehe in der Dissertation von K. Hojendahl, Studies of Dipole-Moment. Kopenhagen 1928. Dort auch Literaturangaben, auf die immer Bezug genommen werden kann, wo im Text nicht besonders zitiert ist.

külen ihrerseits ja immer mit mindestens einem Kohlenstoffatom durch eine homöopolare Bindung verknüpft, so dass sie mindestens ein Elektronenpaar mit einem Kohlenstoffatom gemeinsam hat. Durch dieses Elektronenpaar ist also das betreffende Kohlenstoffatom bzw. Oktett an der polaren Gruppe beteiligt, und da das Oktett eines Kohlenstoffatoms im Benzolring oder eines solchen, das mit einem anderen durch eine doppelte Bindung verknüpft ist, verschieden ist von einem solchen, das einem Kohlenstoffatom in einer gesättigten Kette angehört, so ist es denkbar, dass sich die Natur des der polaren Gruppe benachbarten Kohlenstoffatoms in der Grösse des „Gruppenmoments" äussert. Da das Verhalten der solchen polaren Gruppen zuzuordnenden Absorptionsbanden einen Einfluss dieser Art deutlich erkennen lässt[1]), wird man mit ihm auch hier mit Bestimmtheit zu rechnen haben. Wie stark dieser Einfluss sich in der Grösse des „Gruppenmoments" äussert, lässt sich aber noch nicht übersehen, da für den oben erwähnten Effekt ja noch mindestens ein weiterer Umstand mitverantwortlich gemacht werden muss. Das chemische Verhalten von Kohlenstoffdoppelbindungen sowie vor allem die Substitutionsregelmässigkeiten am Benzolring und das chemische Verhalten der bisubstituierten Benzole führen nämlich zu der Vorstellung der durch die Doppelbindung bzw. den Benzolring induzierten Polarität[2]), die einen direkten Beitrag des an der Doppelbindung bzw. im Benzolring durch die polare Gruppe induzierten Moments zum Gesamtmoment erwarten liesse, so dass in der Grösse, die wir als Gruppenmoment bezeichneten, neben dem der Gruppe bei der betreffenden Bindung zukommenden Moment auch noch das durch die Gruppe im Benzolkern bzw. der Doppelbindung induzierte Moment einbegriffen sein sollte.

Da die Aufteilung oder Abschätzung dieser beiden Einflüsse noch nicht möglich ist, begnügen wir uns zunächst mit der Tatsache, dass die Gruppenmomente gleicher Substituenten in aliphatischen Verbindungen etwas andere Werte haben können als in aromatischen, und betrachten jetzt den einfach gebundenen Sauerstoff als Bestandteil polarer Gruppen, vor allem der $-OH$- und OCH_3-Gruppe.

---

[1]) Siehe K. L. Wolf, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 39. 1929. Ferner damit wohl in Zusammenhang die Befunde von Bracket (Proc. Nat. Acad. Sciences Washington 14, 857. 1928) an gesättigten Kohlenwasserstoffen im Ultraroten. [2]) Siehe Lapworth, Kermack und Robinson, J. Chem. Soc. London **121**, 416, 427. 1922.

Einfach gebundener Sauerstoff.

Wir gehen bei der Betrachtung des homöopolaren und einfach gebundenen Sauerstoffs von einem ganz allgemeinen Resultat der alten Strukturchemie über die Richtung der beiden (homöopolaren) Sauerstoffvalenzen aus. Es zeigt sich nämlich, dass man in ringförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffen den Kohlenstoff, bei dem je zwei Valenzrichtungen falls keine Ringspannung besteht einen Winkel von 109° 28′ miteinander bilden, durch Sauerstoff ersetzen kann, ohne dass dabei die Spannungsverhältnisse im Ring sich wesentlich ändern. Dieser Befund wurde von der Strukturchemie so gedeutet, dass auch am Sauerstoff die beiden Valenzen in den organischen Molekülen, d. h. bei homöopolarer Bindung, normalerweise einen Winkel von etwa 110° miteinander bilden. Dieser Befund der Strukturchemie erhielt in neuester Zeit eine Bestätigung durch die Ergebnisse der Molekularphysik am H_2O-Molekül. Dieses hat nämlich ein ganz beträchtliches Dipolmoment, was modellmässig, wie HUND[1]) zeigte, nur so verstanden werden kann, dass die Verbindungslinien der beiden H-Atome zum Sauerstoff einen von 180° verschiedenen Winkel miteinander einschliessen. Als mit allen in Frage kommenden Daten vereinbare Winkelwerte findet man 70° und 110°.

Wir müssen also bei organischen Molekülen mit einer Sauerstoffbrücke mit einer Winkelung des Moleküls am Sauerstoff rechnen und können voraussetzen, dass dieser Winkel normalerweise 110° beträgt. Bei den Äthern, bei denen der Sauerstoff selbst die momentbedingende Gruppe darstellt, sollte eine Änderung dieses Winkels sich in einer Abweichung des Äther-Sauerstoffgruppenmoments von seinem normalen Wert äussern. Dies ist nach Messungen von STUART tatsächlich der Fall: Äthylenoxyd $\left(\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \!>\! O\right)$, bei dem der Sauerstoff in einen Ring mit ziemlich erheblicher Spannung eingebaut ist, hat ein wesentlich höheres Moment, als die übrigen aliphatischen Äther[2]).

[1]) F. HUND, Z. Physik **31**, 81. 1925. Ferner A. EUCKEN, Jahrb. Rad.- u. Elektr. **16**, 361. 1920. Z. Elektrochem. **26**, 377. 1920 (Trägheitsmomente aus dem Ultrarotspektrum). [2]) H. A. STUART, Z. Physik **51**, 490. 1928. Ferner I. ESTERMANN, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 134. 1928. Während aber ESTERMANN bei den symmetrischen Äthern überall das gleiche Moment findet, hat nach STUART der Dimethyläther ein um etwa 10% grösseres Moment, als der Diäthyläther. Ähnliche Unterschiede zwischen Methyl- und Äthylacetat siehe bei WILLIAMS, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2414. 1927 ($\mu = 1{\cdot}67$ bzw. $1{\cdot}74 \cdot 10^{-18}$).

Wenn wir jetzt zu den gemischten (aromatisch-aliphatischen) Äthern übergehen, so fassen wir diese am besten als durch eine Alkoxylgruppe substituiertes Benzol auf. Beim Methylphenyläther ist nun das Moment zu $1{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$ bestimmt worden. Diesen Wert haben wir dann als Gruppenmoment der OCH_3-Gruppe in aromatischen Verbindungen anzusehen und dabei im Auge zu behalten, dass am Sauerstoff eine Winkelung besteht. Wir werden hierauf bei den bisubstituierten Benzolen wieder zurückkommen.

Ganz analog wie bei den Äthern muss nun auch bei den Alkoholen der Winkel am Sauerstoff bestehen derart, dass die Verbindungslinie $O—H$ zur Verbindungslinie $C—OH$ um 110° geneigt ist[1]). Da der Wasserstoff sehr klein ist und da er ausserdem innerhalb der Elektronenhülle des OH-Oktetts ist, ist eine Änderung des Winkels bei Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette, etwa aus sterischen Gründen, wie wir sie bei den Äthern noch vermuten konnten, nicht mehr zu erwarten. Dementsprechend sind auch die Dipolmomente aller gesättigten aliphatischen Alkohole gleich gross gefunden worden. Das Gruppenmoment der OH-Gruppe beträgt hier $1{\cdot}65 \cdot 10^{-18}$. Der experimentelle Nachweis der Winkelung ist aber bei den gesättigten aliphatischen Alkoholen allein durch Momentmessungen nicht möglich. Eine Kombination mit Kerr-Effekt-, Lichtzerstreuungs- und eventuell Absorptionsmessungen sollte ihn aber prinzipiell ermöglichen.

Dagegen lässt sich die Winkelung am Sauerstoff bei Substitution der OH-Gruppe am Benzolkern allein auf Grund von Momentmessungen bereits mit einem recht grossen Grade von Sicherheit erbringen, wenn wir substituierte Phenole betrachten. Was zunächst Phenol selbst betrifft, so scheint der OH-Gruppe hier ein etwas grösseres Moment zuzukommen als in den aliphatischen Alkoholen. Eine genaue Feststellung, ob dies tatsächlich der Fall ist, erscheint deshalb von besonderem Interesse, weil hier vielleicht der Grund zu finden ist für den stärker sauren Charakter des Phenols. Als Gruppenmoment schreiben wir (auf Grund des Dipolmoments von Phenol) der OH-Gruppe am Benzol den Wert $1{\cdot}73 \cdot 10^{-18}$ zu.

Um nun zur Frage der Winkelung zu kommen, müssen wir zu substituierten Phenolen übergehen. Wir können hier aber gleich

[1]) Die freie Drehbarkeit besteht natürlich, so dass also die Verbindungslinie $O—H$ auf einem Kegelmantel mit der Spitze am Sauerstoff um die Achse $C—O$ frei drehbar ist.

etwas allgemeiner vorgehen, indem wir neben der OH-Gruppe auch die OCH_3-Gruppe mit in die Betrachtung einbeziehen. Bei den bisubstituierten Benzolen hat sich nämlich gezeigt, dass es möglich ist, ihre Momente durch vektorielle Zusammensetzung aus den Momenten der beiden polaren Gruppen zu berechnen unter der Annahme, dass die „Gruppenmomente" sich in ihrer Grösse (etwa durch Induktion durch den Benzolring) nicht stören. Diesen Berechnungen liegt die weitere Annahme zugrunde, dass die polare Gruppe, d. h. die Momentrichtung, in der Ebene des Benzolrings liegt. Die unter diesen Voraussetzungen berechneten Momente[1]) stimmen im allgemeinen mit den beobachteten so gut überein, dass die gemachten Annahmen als die richtigen erscheinen müssen. Lediglich bei den *o*-Verbindungen treten öfter Abweichungen auf, die aber ohne Schwierigkeiten auf eine direkte (räumliche oder elektrische) gegenseitige Beeinflussung der hier ja nahe beieinander stehenden polaren Gruppen zurückgeführt werden können.

Es haben sich hier aber in letzter Zeit einige Unstimmigkeiten ergeben, die (neben der NH_2-Gruppe) die OH- und OCH_3-Gruppe, sowie überhaupt die Substituenten mit einer „Sauerstoffbrücke" betreffen. Es zeigt sich nämlich, dass bei den bisubstituierten Benzolderivaten, bei denen einer oder beide Substituenten einer der benannten Gruppen angehören, die berechneten nicht mit den experimentellen Momenten übereinstimmen, wie wohl zuerst WILLIAMS bemerkte[2]). Ferner musste es Verwunderung erregen, dass man bei diesen Gruppen, um einigermassen Übereinstimmung mit dem Experiment zu erhalten, die den „Gruppenmomenten" zu erteilende Richtung (in der Tabelle 1 durch das Vorzeichen angedeutet) eben wieder bei den genannten Gruppen gerade umgekehrt annehmen musste, wie man es hätte erwarten sollen. So zeigen die in Tabelle 1 wiedergegebenen WILLIAMSschen[3]) Werte für $—OH$ und $—OCH_3$ das nämliche Vorzeichen wie die Werte für Cl und NO_2 und das entgegengesetzte wie der für NH_2. Nimmt man nun die durch NO_2 und NH_2 gegebenen Vorzeichen als richtig an, so sollte man doch bei $—OH$, in dem der Wasserstoff ja doch sogar als positives Ion abdissoziieren kann, und bei $—OCH_3$, in dem die CH_3-Gruppe doch vernünftiger-

[1]) Literatur siehe bei HOJENDAHL, loc. cit. Ferner die inzwischen erschienene Abhandlung von P. WALDEN und O. WERNER, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 10. 1929. [2]) J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 271. 1928. [3]) J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 683. 1928.

weise ebenfalls als der positivere Teil angesehen werden muss, das positive und nicht das negative Vorzeichen erwarten[1]).

Tabelle 1.

Gruppe	$\mu \cdot 10^{18}$
NO_2	— 3·8[2])
CHO	— 2·8
OH	— 1·7
Cl	— 1·55
OCH_3	— 1·2
$COOH$	— 0·9
CH_3	+ 0·4
NH_2	+ 1·5

Nun hatte bereits Williams[3]) an den beiden von ihm gefundenen Fällen mangelnder Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung die Vermutung geäussert, dass bei diesen die der Berechnung zugrunde liegende Annahme, dass die Substituenten bzw. deren Moment in der Ebene des Benzolkerns liege, nicht mehr zutreffe. Hojendahl[4]) hatte dann ferner auf Grund einiger weiterer von ihm gefundenen Beispiele denselben Schluss gezogen, dabei aber gleichzeitig darauf hingewiesen, dass, wenn man diese Annahme macht, immer noch die freie Drehbarkeit erhalten bleiben müsse[5]) — wir ergänzen: falls nicht sterische Hinderung sie ganz oder teilweise aufhebt. Man kommt aber, wenn man die freie Drehbarkeit berücksichtigt, zu dem Schluss, dass man bei Verbindungen mit zwei „geneigten" Gruppen nur noch Mittelwerte misst, so dass eine einfache Vektorrechnung noch keine Winkelberechnung gestattet. Einfacher liegen die Verhältnisse in dieser Hinsicht dagegen dann, wenn von den beiden polaren Gruppen nur eine zur Ebene des Benzolkerns geneigt ist. Für die *p*-Verbindungen wenigstens gibt dann, wenn man erst den Neigungswinkel kennt, die einfache Vektorzusammensetzung wieder die richtige Rechnungsgrundlage.

Für solche Verbindungen berechnet nun Hojendahl unter Annahme der von Williams gegebenen Vorzeichen die Neigungswinkel. Wir möchten im Anschluss an das eingangs Gesagte lieber den umgekehrten Weg einschlagen, indem wir zunächst postulieren, dass

---

[1]) Siehe auch P. Walden und O. Werner, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 10. 1929. [2]) Das Vorzeichen soll die Momentrichtung bezeichnen. [3]) J. W. Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 271. 1928. [4]) Hojendahl, loc. cit. [5]) Ob bestimmte Lagen kleinster potentieller Energie trotz der freien Drehbarkeit bevorzugt sind, ist noch nicht zu übersehen.

immer dort, wo der Substituent eine Sauerstoffbrücke enthält oder selbst darstellt, am Sauerstoff ein Winkel von 110° besteht. Wir können dann für *p*-Kresol, *p*-Kresolmethyläther, *p*-*Cl*-Benzol und *p*-Nitranisol, bei denen die grossen Widersprüche zwischen Rechnung und Messung gefunden worden waren, die gemessenen Momentwerte berechnen unter folgender Annahme: In der *OH*- bzw. OCH_3-Gruppe ist die Verbindungslinie *O*—*H* bzw. $O—CH_3$ zur Verbindungslinie von *O* zum Benzolkohlenstoffatom, die ihrerseits in der Ebene des Benzolrings liegt, unter 110° geneigt. Das Vorzeichen des Moments der *OH*- bzw. OCH_3-Gruppe ist in der WILLIAMSschen Bezeichnung (also in Tabelle 1) positiv, also entgegengesetzt wie bisher angenommen wurde, zu setzen.

In der Tabelle 2 sind die so berechneten Momentwerte für die oben genannten Verbindungen zusammengestellt. Die Übereinstimmung mit der Messung ist ersichtlich sehr gut. Wie wenig dagegen die früheren Annahmen befriedigen, lässt die letzte Spalte der Tabelle 2 erkennen.

Tabelle 2.

	$\mu \cdot 10^{18}$			Beobachter
	beob.	ber. neu	ber. alt	
$p - C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot OH$ . .	1·64	1·60	(2·10)	WILLIAMS[1]
$p - C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot OCH_3$	1·20	1·13	(1·60)	WILLIAMS[1]
$p - C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OCH_3$	4·36	4·35	(2·60)	HOJENDAHL[2]
$p - C_6H_4 \cdot Cl \cdot OH$ . . .	2·40	2·47	(0·15)	WILLIAMS[1]

Auch für die *m*-Verbindungen ergeben sich auf gleicher Grundlage vernünftige Resultate für die gemessenen (Mittel-) Werte. Nur für die *o*-Verbindungen resultieren grössere Differenzen der berechneten von den beobachteten (Mittel-) Werten, die wieder in dem Sinne liegen, als strebten die Substituenten in *o*-Stellung auseinander. Das ist das gleiche Resultat, das man auch bei nicht geneigten Gruppen findet, z. B. beim *o*-Dichlorbenzol. Während man aber dort aus diesen Abweichungen auf Störungen in der Lage der Gruppen oder auf eine Störung in den geometrischen Verhältnissen des Benzolrings schliesst, reicht hier die Bevorzugung bestimmter Lagen auf dem durch den *O*-Winkel bei sonst freier Drehbarkeit gegebenen Kegelmantel aus[3]).

[1]) J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 174, 683. 1928. [2]) HOJENDAHL, loc. cit. [3]) Eine messbare Abhängigkeit des Dipolmoments von der Temperatur wäre bei solchen Verbindungen schon bei relativ kleinen Temperaturdifferenzen zu erwarten. Ihre Untersuchung steht noch aus.

Die Annahme des normalen Winkels am Sauerstoff und eine Vorzeichenwahl, die man allein als mit dem ganzen sonstigen Verhalten der *OH*- und OCH_3-Gruppe in Einklang bringen kann, ermöglichen also eine befriedigende Berechnung der Benzolsubstitutionsprodukte, deren Berechnung nach dem alten Schema Schwierigkeiten machte[1]).

„Doppelt gebundener“ Sauerstoff.

Ganz anders als der an zwei verschiedene Atome gebundene Sauerstoff muss sich der mit nur einem Kohlenstoffatom durch eine „doppelte“ Bindung verknüpfte Sauerstoff, der Carbonylsauerstoff, verhalten. Das alte Bild der doppelten Bindung führt hier, wenn man das oben über den Winkel am Sauerstoff Gesagte beachtet, zu dem Resultat, dass hier der Winkel am Sauerstoff einer Spannung ausgesetzt ist. Der doppelt gebundene Sauerstoff müsste also auf Grund der durch diese Spannung bedingten Winkeländerung ähnlich wie der einfach gebundene im Äthylenoxyd, ein grösseres Moment bedingen, als der spannungsfrei gebundene. Das Gruppenmoment der *CO*-Gruppe scheint zunächst diese Vorstellung zu bestätigen: Es beträgt in aliphatischen wie in aromatischen Verbindungen $2{\cdot}70$ bis $2{\cdot}80 \cdot 10^{-18}$. Der grösseren Spannung entsprechend ist hier die Vergrösserung gegenüber dem spannungsfreien —*O*— noch grösser als beim Äthylenoxyd.

Trotz dieses guten Anschlusses des Carbonylsauerstoffs an den einfach gebundenen Sauerstoff müssen wir hier noch eine andere Möglichkeit für die Bindung des Carbonylsauerstoffs nennen und möchten sie auch als die wahrscheinlichere bezeichnen. Wir wissen nämlich aus der Struktur seiner Spektren[2]), dass das freie, gasförmige *CO*-Molekül aus einem vierfach positiven *C* und einem sechsfach positiven *O* besteht, die von einer gemeinsamen Elektronenschale von zehn Elektronen umgeben sind, und dass ferner von diesen zehn Elektronen acht in einer Achterschale angeordnet sind, während die beiden anderen als „Valenzelektronen“ des „Pseudoatoms“ *CO* angesprochen

[1]) Die Bestimmung der Dipolmomente der in Tabelle 2 genannten Verbindungen kann also als ein neuer Beweis für die Valenzwinkelung am *O* angesehen werden. Hier sei darauf hingewiesen, dass damit der von Ebert und Mitarbeitern [Z. physikal. Chem. (B) **1**, 94. 1928] gezogene Schluss über die Struktur gewisser Methanderivate, der sich auf Momentmessungen stützt, hinfällig wird. In diesem Zusammenhang sei auch auf eine während der Korrektur erschienene Abhandlung von Hückel [Z. physikal. Chem. (B) **2**, 451. 1929] verwiesen. [2]) R. T. Birge, Physical Review **28**, 1157. 1926. R. Mecke und M. Guillery, Physikal. Ztschr. **28**, 479, 514. 1927.

werden können. Das Moment des freien CO-Moleküls, das zu $0{\cdot}1 \cdot 10^{-18}$ bestimmt ist[1]), ist dann aus der Verteilung der gesamten positiven und negativen Ladungen im Molekül zu verstehen. Da beim Einbau in eine Kohlenstoffkette oder an Benzolringe die beiden äusseren Elektronen in die Oktetts der benachbarten C-Atome sich einordnen, ist eine andere Ladungsverteilung als im freien CO gegeben und damit ein anderes Dipolmoment als vor dem Einbau. Das Gruppenmoment der CO-Gruppe in homöopolaren Molekülen wäre dann nicht mehr dem doppelt gebundenen O, sondern dem Pseudoatom als ganzem zuzuschreiben. Ferner müsste auch den beiden Valenzen desselben wieder eine Winkelung von annähernd 110° zugeschrieben werden aus dem gleichen Grund, wie dem Brückensauerstoff (Spannungsverhältnisse in Ringsystemen).

Die experimentelle Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten sollte sich durch Messungen solcher Ketone erbringen lassen, bei denen die CO-Gruppe in ein Ringsystem eingebaut ist. Falls nämlich der Sauerstoff durch eine gewöhnliche Doppelbindung mit dem Kohlenstoff verbunden ist und, wie oben skizziert, allein momentbestimmend wirkt, sollten Ringspannungen nur am Carbonylkohlenstoffatom angreifen und dementsprechend nur einen sekundären Einfluss auf die Grösse des Moments ausüben. Wenn jedoch die CO-Gruppe als einheitliches Pseudoatom fungiert mit einem Valenzwinkel von ähnlicher Grösse wie der Brückensauerstoff, sollten die Ringspannungen, die ja dann an der polaren Gruppe selbst eingriffen, sich in der Grösse des Moments ebenso stark äussern, wie etwa beim Äthylenoxyd. Es müssten dann also Abweichungen von dem Werte $(2{\cdot}75 \pm 0{\cdot}05) \cdot 10^{-18}$, der für die aliphatischen Ketone sich ergeben hatte[1]), auftreten. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Bestimmung der Dipolmomente cyclischer gesättigter Kohlenwasserstoffe, bei denen eine CO-Gruppe in dem Ringsystem steht, in Angriff genommen und zunächst zwei solcher Ringsysteme mit einem Sechserring, Cyclohexanon und Menthon, untersucht.

Die Messungen wurden in der früher[2]) beschriebenen Art ausgeführt. Die Apparatur zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten war gegenüber der früher beschriebenen etwas geändert, indem nämlich in den Schwingungskreis mit dem Flüssigkeits- bzw. Messkondensator zu diesen beiden Kondensatoren zur Erhaltung der Wellenlängenkonstanz ein gewöhnlicher Drehkondensator parallel geschaltet

---

[1]) H. Weigt, Physikal. Ztschr. **22**, 643. 1921. M. Forro, Z. Physik **47**, 430. 1928. H. v. Braunmühl, Physikal. Ztschr. **28**, 141. 1927. [2]) K. L. Wolf, loc. cit.

war. Weiter wurde durch Verwendung eines zweiten Flüssigkeitskondensators mit grösserer Kapazität und Erweiterung des Messbereichs des Messkondensators durch Verwendung von geeichten Zusatzkondensatoren von unveränderlicher Kapazität (Normalluftkondensatoren der Firma Spindler & Hoyer) die Messgenauigkeit in den Absolutwerten von ε auf $^2/_3$% verbessert. Die Bestimmung der Leerkapazitäten geschah bei beiden Flüssigkeitskondensatoren einmal wie früher durch besondere Messung der Zuführungskapazität, einmal durch Eichung mit Benzol. Die Resultate stimmen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen miteinander überein. Die beiden zur Untersuchung verwandten Ketone waren wieder optisch rein.

Als Werte für das Dipolmoment ergaben sich

bei Cyclohexanon (Ring: CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CO, CH_2) $2{\cdot}75 \cdot 10^{-18}$,

bei Menthon (Ring: $H_3C \cdot CH$, H_2C, CH_2, H_2C, CO, CH — $CH(CH_3)_2$) $2{\cdot}77 \cdot 10^{-18}$,

also genau die gleichen Werte, wie bei den Ketonen mit offener Kette[1]). Der Einbau der CO-Gruppe in den Sechserring bedingt also noch keine

[1]) Wie sich Menthon und Cyclohexanon im übrigen in die bei den aliphatischen Ketonen mit offener Kette gefundenen Gesetzmässigkeiten (K. L. Wolf, loc. cit.) einordnen, mögen folgende Angaben zeigen: Das Maximum der ersten ultravioletten Absorptionsbande in 0·14 norm. Hexanlösung liegt bei

Cyclohexanon bei 2887 ÅE (34640 cm^{-1})
Menthon bei 2932 ÅE (34100 cm^{-1}).

Einzelheiten bezüglich der Absorption in Hexan- und Methanollösung gibt für Menthon Fig. 1 der folgenden Abhandlung. Das Maximum der gleichen Bande in Methanol (ebenfalls 0·14 norm.) liegt für

Cyclohexanon bei 2822 ÅE (35470 cm^{-1}); Verschieb. geg. d. Hexanlösung = 830 cm^{-1}
Menthon bei 2882 ÅE (34700 cm^{-1}); Verschieb. geg. d. Hexanlösung = 600 cm^{-1}

Der Assoziationsgrad in der unverdünnten Flüssigkeit beträgt für

Cyclohexanon 0·67
Menthon 0·54.

Die Bande in Hexan liegt bei Menthon in der Reihe der früher gemessenen Werte an der Stelle, an der man sie für ein aliphatisches Keton mit mehrmals verzweigten Kohlenwasserstoffketten erwarten sollte. Assoziationsgrad und Bandenverschiebung laufen wieder parallel. Die grossen Werte der Verschiebung bei Cyclohexanon deuten starkes Offenliegen der CO-Gruppe an. Die Messungen an Cyclohexanon wurden gemeinsam mit Herrn Dr. H. L. Doole ausgeführt.

Änderung des Moments. Da aber der Sechserring nach dem von SACHSE angegebenen Cyclohexanmodell spannungsfrei sein soll, so bietet dieses Resultat erst die Grundlage, von der aus die Messungen an anderen ringförmigen Ketonen mit positiver Ringspannung beurteilt werden können. Am aussichtreichsten zur Entscheidung der oben gestellten Frage erscheinen Momentbestimmungen an Cyclobutanon und an Campher. Über diesbezügliche Messungen soll demnächst berichtet werden, ebenso über Momentbestimmungen von Thioketonen, deren von den Sauerstoffketonen stark verschiedenes chemisches Verhalten darauf beruhen könnte, dass bei —*CS* wegen der Grösse des *S* die Bildung einer gemeinsamen 8 + 2-Schale um *C* und *S* nicht mehr möglich ist.

Ausser den Gruppen *OH* und *CO* interessiert vor allem die *CO . OH*-Gruppe. Ihr Gruppenmoment beträgt nach Tabelle 1 0·9, ist also fast ebenso gross wie die algebraische Differenz der Gruppenmomente der *CO*- und *OH*-Gruppe. Da die *CO*-Gruppe, wie die Existenz der Ketonbande in der Essigsäure und ihren Homologen zeigt, in der *CO . OH*-Gruppe im wesentlichen unverändert als solche weiter existiert, muss man diesen Befund so verstehen, dass die beiden Gruppenmomente der *CO*- und der *OH*-Gruppe in der *CO . OH*-Gruppe ihrer Grösse nach annähernd unverändert erhalten sind, wobei die beiden Gruppen so angeordnet sind, dass die Momentrichtungen einander nahezu entgegengesetzt sind. Der relativ starke saure Charakter der *OH*-Gruppe in den Fettsäuren ist dann auf den Einfluss des *CO*-Dipols auf die *OH*-Gruppe zurückzuführen. Wir hätten als eine Art der Beeinflussung einer Gruppe durch eine andere innerhalb des Moleküls, die in Parallele stände zu vielen Fällen der Katalyse durch Fremdmoleküle, bei denen eine an sich sehr reaktionsträge Gruppe, z. B. der Sauerstoff im Äther, unter dem Einfluss von Dipolmolekülen reaktionsfähig wird. Die Abnahme des Dissoziationsgrades der Fettsäuren mit wachsender Länge der Kohlenwasserstoffkette muss dann, da die Länge der Kohlenwasserstoffkette sich in der Grösse des Moments nicht bemerkbar macht, auf die gleichen Gründe zurückgeführt werden, wie die mit wachsender Kette abnehmende Bandenverschiebung: auf sterische Einflüsse.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Überlassung des grössten Teils der experimentellen Hilfsmittel gedankt.

Kiel und Königsberg, im März 1929.

Über einen der Molrefraktion entsprechenden Ausdruck für die natürliche Drehung.

Von

K. L. Wolf und H. Volkmann.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 3. 29.)

Es wird ein von GANS auf Grund der BORNschen Theorie angegebener Ausdruck diskutiert, dem für die natürliche Drehung dieselbe Bedeutung zukommt, wie der spezifischen Refraktion für die Brechung. Die von BORN-GANS abgeleitete Abhängigkeit der Drehung vom Brechungsindex wird an Hand von Messungen von WETTERFORS und an Hand neuer Messungen an Limonen und seinen Lösungen bestätigt. Abweichungen werden auf den Einfluss der Dipolmomente und der Molekülassoziation zurückgeführt, wie durch Messungen an Menthon und Carvon und ihrer Lösungen bestätigt wird. In diesem Zusammenhang wurde das Dipolmoment des Menthons zu $2{\cdot}77 \cdot 10^{-18}$ bestimmt, während für Limonen infolge der geringen Grösse seines Moments nur die obere Grenze mit $0{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$ bestimmt werden konnte. Weiterhin wird die Absorptionskurve der 0·14 mol. Lösung von Menthon in Hexan und in absolutem Methylalkohol im Ultraviolett angegeben.

Nimmt man bei der Behandlung der Einwirkung von Strahlung auf Materie eine elektromagnetische Koppelung zwischen den verschiedenen schwingungsfähigen elektrisch geladenen Teilchen in den nicht punktförmigen[1]) Molekülen an, so kommt man bei asymmetrischer Verteilung der Ladungen in dem einzelnen Molekül mit BORN[2]) zu einer Erklärung der Drehung der Polarisationsebene in den optisch aktiven Substanzen. Nach der Theorie von BORN sollte die Drehung bei einer Schichtdicke von 1 cm, die im folgenden mit ϑ bezeichnet werden soll, sich folgendermassen darstellen lassen:

$$\vartheta = \frac{4\pi^3}{3\lambda^2} N \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \sum \frac{(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{M}_i)}{\omega_i^2 - \omega^2}. \qquad (1')$$

Darin bedeuten:

N = die LOSCHMIDTsche Zahl pro Kubikzentimeter, also die Anzahl drehender Moleküle im Kubikzentimeter.

ω = die Frequenz des einfallenden Lichts.

[1]) Nicht punktförmig soll besagen, dass die Moleküle nicht mehr als klein gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichts angesehen werden sollen, so dass also die einzelnen Resonatoren im Molekül mit verschiedener Phase erregt werden.

[2]) M. BORN, Ann. Phys. (4) 55, 177. 1918.

n = den Brechungsindex des Mediums (reine Substanz oder Lösung).

$\omega_i = \frac{2\pi c}{\lambda_i}$ = die verschiedenen Eigenfrequenzen des drehenden Moleküls.

$(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{M}_i)$ = zugehörige Molekülkonstanten.

Die Eigenfrequenzen sind dabei identisch mit den Absorptionsfrequenzen, die auch in die Dispersionsformeln und somit auch in die Gleichungen für die Molrefraktion eingehen, und zwar soll jede Eigenfrequenz, die in (1′) auftritt, auch in der Gleichung für die Wellenlängenabhängigkeit der Refraktion vorkommen, ohne dass umgekehrt jede Eigenfrequenz der Dispersionsgleichung auch in (1′) sich äussern müsste.

Die Gleichung (1′) ist aber, wie GANS[1]) zeigte, in dieser Form nicht richtig. Es sind nämlich an der BORNschen Rechnung zwei Korrekturen anzubringen, die zu folgender Beziehung führen:

$$\vartheta = \frac{8\pi^3}{3\lambda^2} N \frac{n^2+2}{3} \sum \frac{(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{M}_i)}{\omega_i^2 - \omega^2}. \tag{1}$$

Der Ausdruck (1) bzw. (1′) ist nun für die Drehung von der gleichen Bedeutung, wie die Refraktion für den Brechungsexponenten, dessen Wellenabhängigkeit ja durch die Beziehung

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N \frac{e^2}{m} \sum \frac{p_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \tag{2}$$

dargestellt wird. Drehwinkel und Refraktion sind, wie (1) und (2) zeigen, der Anzahl drehender bzw. brechender Moleküle in der Raumeinheit proportional, d. h. bei einheitlichen Stoffen der Dichte, bei Lösungen der Volumkonzentration. Beide sind ferner bestimmt durch die für die betreffende Molekülart charakteristischen Konstanten ω_i und $(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{M}_i)$ bzw. p_i. Der spezifischen Refraktion entspricht hier die spezifische Drehung, also, wenn wir gleich (1) benutzen und anstatt der ω die λ einführen, der Ausdruck:

$$\alpha = \frac{2\pi}{3c^2} \frac{N_L}{M} \frac{n^2+2}{3} \sum \frac{\lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} (\mathfrak{L}_i, \mathfrak{M}_i). \tag{3}$$

(N_L = LOSCHMIDTsche Zahl pro Mol, M = Molekulargewicht). Wenn wir jetzt noch, wie das für die spezifische Drehung herkömmlich ist,

[1]) R. GANS, Z. Physik **27**, 164. 1924. Ann. Phys. (4) **79**, 547. 1926. Siehe auch V. BURSIAN und A. TIMOREW, Z. Physik **38**, 475. 1926.

diese auf eine Schichtdicke von 10 anstatt von 1 cm, wie wir das bis jetzt in (1), (1′) und (3) taten, beziehen und nicht im Bogenmass, sondern in Graden messen, so ist:

$$\begin{aligned}[\alpha] &= \frac{10}{57{\cdot}296}\,\frac{2\pi}{3c^2}\,\frac{N_L}{M}\cdot\frac{n^2+2}{3}\sum\frac{\lambda_i^2}{\lambda^2-\lambda_i^2}(\mathfrak{L}_i,\mathfrak{M}_i)\\ &= Z\cdot\frac{1}{M}(n^2+2)\cdot\sum\frac{\lambda_i^2}{\lambda^2-\lambda_i^2}(\mathfrak{L}_i,\mathfrak{M}_i).\end{aligned} \qquad (4)$$

Die der Molekularrefraktion entsprechende Molekularrotation ist dann gleich $[\alpha]M$.

Ähnlich wie bei der Molekularrefraktion kommt man auch hier sehr oft mit einer einzigen Eigenfrequenz ω_1 aus[1]). Wir schreiben dann anstatt (4)

$$[\alpha] = Z\cdot(n^2+2)\,\frac{\lambda_1^2}{\lambda^2-\lambda_1^2}\,k, \qquad (4')$$

wo $k = \frac{(\mathfrak{L}_1,\mathfrak{M}_1)}{M}$, also eine von Konzentration und Wellenlänge unabhängige Konstante sein soll. Da auch λ_1 als Eigenfrequenz[2]) eine Molekülkonstante ist, so sollte, falls wir die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration für ein und dieselbe Wellenlänge untersuchen, auch der Ausdruck $\frac{\lambda_1^2}{\lambda^2-\lambda_1^2}$ konstant und unabhängig von der Art des Lösungsmittels sein, so dass aus (4′), wenn wir $\frac{\lambda_1^2}{\lambda^2-\lambda_1^2}\,kZ = K$ setzen, der Ausdruck

$$\frac{[\alpha]}{n^2+2} = K \qquad (5)$$

sich in dem gleichen Mass von Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur unabhängig erweisen sollte, wie die spezifische Refraktion.

Bei der Refraktion ist diese Forderung der Unabhängigkeit der Molrefraktion einer gelösten Substanz von der Konzentration tatsächlich bestätigt, sobald nicht beim Lösen neue Kräfte auftreten. Abweichungen von der durch (5) geforderten Konstanz sollten uns

[1]) Das ist immer der Fall, wenn alle $\omega_i \gg \omega$, also $\lambda_i \ll \lambda$ sind und eine davon die übrigen an Intensität, die in den Zählern [$(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{M}_i$ bzw. p_i] zum Ausdruck kommt, stark übertrifft. Beispiele bezüglich der Molekularrefraktion siehe in den Artikeln von G. Jaffé im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 19 und von K. L. Wolf und K. F. Herzfeld im Handbuch der Physik, Bd. 20, Kap. 10.

[2]) Bei mehreren Eigenfrequenzen gilt im Prinzip natürlich das gleiche.

also hier ebenso wie bei der Molrefraktion Aufschluss geben über die beim Lösen auftretenden Kräfte.

Wenn wir nun zur Diskussion der Messungen übergehen, so handelt es sich zunächst darum, die Gleichung (5) an der Erfahrung zu bestätigen. Zu diesem Zwecke betrachten wir zuerst eine Messreihe von Wetterfors[1]) an Bromcampher in Aceton. Wetterfors war auf Grund dieser Messungen zu dem Ergebnis gekommen, dass die Theorie der Erfahrung widerspreche. Er hatte dabei die fehlerhafte Formel (1′) verwandt, die Konstanz von $\frac{[\alpha]}{(n^2+2)^2}$ verlangt, während nach (1) der Ausdruck $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ konstant sein soll. Tabelle 1, in der aus den Resultaten von Wetterfors die Werte (5) nach (1) wie nach (1′) berechnet sind, zeigt aber, dass die nach (1) berechneten Werte tatsächlich nahezu konstant sind. Die Abweichung der für die 10%ige Lösung auf Grund von (1) berechneten Werte von (5) von den Werten der 50%igen Lösung beträgt für die vier Wellenlängen, bei denen Wetterfors gemessen hat, nur noch 0·2 bis 0·5% gegenüber solchen von 4% bei der Berechnung auf Grundlage der Gleichung (1′).

Tabelle 1[2]).

c (Volumproz.)	$\lambda = 710\ \mu\mu$		$\lambda = 589\ \mu\mu$		$\lambda = 546\ \mu\mu$		$\lambda = 436\ \mu\mu$	
	K'	K	K'	K	K'	K	K'	K
10·02	5·840	22·613	9·367	36·354	11·488	44·638	23·199	90·60
20·00	5·775	22·545	9·284	36·315	11·389	44·626	23·033	90·72
30·01	5·728	22·545	9·196	36·285	11·286	44·591	22·875	90·87
39·97	5·672	22·509	9·116	36·268	11·186	44·564	22·713	91·00
49·98	5·623	22·498	9·029	36·218	11·085	44·529	22·543	91·08

Von einem Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung ist also jetzt keine Rede mehr. Die Messungen von Wetterfors bestätigen vielmehr die Bornsche Theorie in der Formulierung von Gans. Die kleinen noch bestehenden Differenzen waren in Analogie zu der Molrefraktion zu erwarten.

Zunächst erschien es nach diesem Befund aber erforderlich, die experimentelle Bestätigung der Born-Gansschen Theorie auf etwas breitere Basis zu stellen. Zu diesem Zwecke wurden neue Messungen

1) P. Wetterfors, Z. Physik 8, 229. 1922. 2) K' meint die nach der aus (1′) folgende Beziehung $\frac{[\alpha]}{(n^2+2)^2} = K'$ berechneten Grössen.

der Drehung, Brechungsindices und Dichten von Lösungen von Limonen in einer Reihe von Lösungsmitteln bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden dabei mit Rücksicht auf (5) so gewählt, dass ihre Brechungsindices sich möglichst stark voneinander unterschieden (Aceton mit $n = 1\cdot3$ bis Monobromnaphthalin mit $n = 1\cdot6$).

Die Drehungsmessungen wurden mit einem Rohr von 20 cm Länge für die gelbe, grüne und blaue (4336 ÅE) *Hg*-Linie vorgenommen. Als Lichtquelle diente eine *Hg*-Bogenlampe. Die Trennung der Linien geschah durch Filtergläser, deren spektrale Reinheit durch photographische Aufnahmen erwiesen wurde. Die Brechungsindices wurden mit dem Refraktometer von Pulfrich und, soweit es sich um leicht verdampfbare Lösungsmittel handelte, mit dem Refraktometer von Ejkmann gemessen. Als Messtemperatur wurde 25° C gewählt, wobei die Anordnung der Apparate so getroffen wurde, dass Refraktometer und Polarisationsrohr von dem gleichen Wasserstrom durchflossen wurden. Die Dichten wurden mit einem Dilatometer von 25 cm³ gemessen.

Die so ausgeführten Messungen erbrachten eine weitere Bestätigung der Born-Gansschen Theorie, da sich zeigte, dass der Born-Gankssche Ausdruck (5) mit Lösungsmittel und Konzentration sich nur in ganz geringem Mass ändert. Eine Abhängigkeit vom Brechungsexponenten der Lösungen besteht überhaupt nicht mehr. Da die Messungen im hiesigen II. Physikalischen Institut in grösserem Umfang und mit grösserer Genauigkeit in Angriff genommen sind, soll auf eine vollständige Mitteilung des Beobachtungsmaterials hier verzichtet werden. Es genügt, die für die gelbe *Hg*-Linie gewonnenen Werte (5) für den reinen Stoff und die Lösungen der Volumkonzentration $c = 10$, d. h. für die Lösungen, die in 100 cm³ 10 g Limonen enthalten, anzugeben. Diese Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt, deren zweite Spalte die Brechungsexponenten der Lösungsmittel, deren letzte Spalte die Abweichungen der für die 10%igen Lösungen gefundenen Werte von den Werten des unverdünnten Limonens in Prozent enthalten.

Die aus der Tabelle ersichtlichen Abweichungen von der durch (5) geforderten Konstanz stehen offensichtlich in keinem direkten Zusammenhang mehr mit dem Brechungsexponenten. Dagegen macht sich hier bereits eine bemerkenswerte Abhängigkeit vom Dipolmoment des Lösungsmittels bemerkbar, indem die Δ bei der Lösung in Aceton

Tabelle 2.

	n_{25}	$\frac{[\alpha]}{n^2+2}$	Δ in Proz.
Lösung in Aceton	1·35715	31·60	4·3
„ „ Cyclohexan	1·42395	29·94	1·3
„ „ Xylol	1·49150	30·13	0·7
„ „ Toluol	1·49470	29·94	1·3
„ „ Benzol	1·49910	29·75	1·9
„ „ Monobromnaphthalin	1·65815	29·52	2·7
Unverdünntes Limonen	1·47135	30·33	—

(Dipolmoment $= 2·7 \cdot 10^{-18}$) und Bromnaphthalin, das ein Moment zwischen 1 und $2 \cdot 10^{-18}$ haben dürfte, wesentlich grösser sind, als in den übrigen Lösungsmitteln, denen allen ein sehr kleines oder verschwindendes Moment zukommt.

Um nun den Einfluss des Dipolmoments und damit die von ihm wesentlich bestimmten, beim Lösen auftretenden Kräfte weiter zu verfolgen, wurde anstatt des Limonens, dessen Moment, wie durch besondere Messungen mit Hilfe der früher beschriebenen[1]) Methode und Anordnung gezeigt wurde, nur sehr klein oder sogar gleich Null ist[2]), Menthon und seine Lösungen untersucht. Bei Menthon war in Analogie zu den aliphatischen Ketonen[1]) ein grosses Dipolmoment zu erwarten. Die Messung, die ebenfalls mit Hilfe der genannten Methode ausgeführt wurde, also durch Bestimmung der Molekularpolarisation von Benzollösungen verschiedener Konzentration und Extrapolation auf die unendlich verdünnte Lösung, ergab einen Wert von $(2·77 \pm 0·04) \cdot 10^{-18}$ für das Dipolmoment und einen solchen von 0·54 für den Assoziationsgrad im unverdünnten Menthon. Menthon als recht stark assoziierte Dipolsubstanz sollte also, falls der oben vermutete Einfluss der Grösse des Dipolmoments auf (5) zu Recht besteht, wesentlich grössere Abweichungen von (5) zeigen, als das schwach assoziierte und ganz oder fast dipollose Limonen.

Die Messung zeigt, dass tatsächlich bei Lösungen von Menthon in dem dipollosen und schwer polarisierbaren Cyclohexan die Werte (5) für das unverdünnte Menthon und seine 10%ige Lösung bereits um

---

1) K. L. Wolf, Z. physikal. Chem. (B) 2, 39. 1929. 2) Da die Genauigkeit der ε-Messung nur 1% betrug, und da ferner die Unsicherheit des Ultrarotgliedes bei der Bestimmung kleiner Momente merkbar ins Gewicht fällt, lässt sich mit der verwandten Methode nur eine obere Grenze für ein eventuell vorhandenes Moment angeben. Diese beträgt $0·5 \cdot 10^{-18}$.

über 3% voneinander abweichen. Etwas stärkere Differenzen ergeben sich für Menthon-Hexan und für Lösungen von Carvon, das ein Moment von annähernd derselben Grösse wie Menthon haben dürfte, in Cyclohexan. Noch grösser werden die Abweichungen, wenn wir als Lösungsmittel zwar ebenfalls dipollose, aber leichter polarisierbare Stoffe, wie CCl_4 und Benzol, oder solche mit sehr kleinem Moment bei ebenfalls grosser Polarisierbarkeit, wie Toluol und Xylol, verwenden. Die Abweichungen der Werte (5) der 10%igen Lösungen gegenüber dem reinen Menthon betragen in

CCl_4	10%
C_6H_6	37%
$C_6H_5 . CH_3$	35%
$C_6H_4 . (CH_3)_2$	28%

Um auf diese Abweichungen näher eingehen zu können, betrachten wir zunächst das System Menthon—Cyclohexan etwas ausführlicher. Im reinen Menthon sind die Moleküle, wie oben gezeigt wurde, in recht beträchtlichem Grad assoziiert. Wenn wir jetzt das Menthon in solch indifferenten Lösungsmitteln wie Hexan oder Cyclohexan lösen, so wird diese Assoziation mit wachsender Verdünnung immer mehr aufgehoben, bis schliesslich bei sehr grosser Verdünnung nur noch freie, unassoziierte Menthonmoleküle vorhanden sind. Dass die Aufhebung der Assoziation bei Menthon—Hexan nur langsam vor sich geht und erst bei grosser Verdünnung vollständig wird, können wir aus dem Verhalten des dem Menthon vergleichbaren Acetons entnehmen. Aceton hat ja ebenfalls eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette, in der die gleiche polare Gruppe (CO) ein Dipolmoment von der gleichen Grösse wie im Menthon bedingt. Beide Stoffe, Menthon und Aceton, zeigen ferner, wenn wir von hier zunächst unwesentlichen Unterschieden in der Lage absehen, die gleiche Absorption im Ultraviolett. Beim Aceton hat aber RICE[1]) gezeigt, dass die Lage seiner langwelligeren ultravioletten Absorptionsbande in Hexan gegenüber der Lage im unverdünnten Aceton nach Seite längerer Wellen verschoben ist. Diese Verschiebung nimmt nun sehr langsam mit wachsender Verdünnung zu und nähert sich erst bei sehr grosser Verdünnung ihrem Grenzwert, wie auch daraus erhellt, dass in der Nähe der $^1/_2$ norm. Lösung das BEERsche Gesetz noch nicht gilt. Dieser Umstand muss

[1]) F. O. RICE, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 76. 1928. Ferner G. SCHEIBE, loc. cit. und K. L. WOLF, loc. cit.

aber so verstanden werden, dass die Entassoziation sehr langsam mit der Verdünnung zunimmt und erst bei sehr kleinen Konzentrationen vollständig ist. Gleiche Verhältnisse gelten für alle übrigen gesättigten aliphatischen Ketone ebenso wie für Cyclohexanon und Menthon, wie aus dem in jeder Beziehung dem Aceton analogen Verhalten der Absorptionsbanden dieser Stoffe hervorgeht[1]).

Diese Abhängigkeit der Lage der Absorptionsfrequenzen, d. h. also der λ_i unserer obigen Gleichung (4), von der Konzentration zeigt aber, dass der Ausdruck (5) nicht unabhängig sein kann von der Konzentration. Denn in der Grösse K dieser Gleichung sind ja die Eigenfrequenzen enthalten, und da unsere ursprüngliche Voraussetzung, dass diese Eigenfrequenzen unveränderliche Molekülkonstanten seien, nicht zutrifft, kann auch nicht mehr erwartet werden, dass K unabhängig sei von der Konzentration.

Nun ist die Verschiebung der Lage der Absorptionsfrequenzen der Ketone ausser von der Konzentration auch von der Natur des Lösungsmittels[2]) abhängig derart, dass Sinn und Grösse der Verschiebung weitgehend mit dem Lösungsmittel variieren. Bei Menthon musste dementsprechend das gleiche erwartet werden. Eine Untersuchung der ersten ultravioletten Absorptionsbande des Menthons mit der früher beschriebenen Anordnung ergab das aus Fig. 1 ersichtliche Resultat. Die Messungen wurden an 0·13 bzw. 0·14 mol. Lösungen ausgeführt, in denen die Verschiebung praktisch vollständig ist. Das für uns wesentliche Resultat dieser Messung ist, wenn wir wieder, wie sich das als vernünftig erwiesen hat[3]), die Lage in Hexan bzw. Cyclohexan als Normallage wählen, das Folgende: Die Verschiebung der ersten Absorptionsbande des Menthons beträgt gegenüber ihrer Lage in Hexan:

Beim reinen Menthon . . . . 200 cm^{-1} (entspr. 17 ÅE),
In der methylalkoholischen Lösung . 600 cm^{-1} (entspr. 50 ÅE).

Zur Erforschung der quantitativen Zusammenhänge müssen Drehungsmessungen in methylalkoholischer Lösung, sowie Messungen

1) Siehe K. L. Wolf, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 39. 1929, wo die Gesetzmässigkeiten der Verschiebung diskutiert und ausführliche Literaturangaben gemacht sind, sowie die vorhergehende Abhandlung, in der das dem Menthon nahestehende Cyclohexanon in diesem Zusammenhang behandelt ist. 2) Auch die Höhe der Absorptionskurven hängt vom Lösungsmittel ab, d. h. dass neben den λ_i auch die $(\mathfrak{L}_i, \mathfrak{M}_i)$ sich ändern. 3) G. Scheibe und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 586. 1926. **59**, 1321, 2617. 1926. **60**, 1406. 1927. Eine Entgegnung auf Einwände von Teves siehe K. L. Wolf, loc. cit.

der Lage der übrigen Absorptionsbanden des Menthons ni grösserem Massstab durchgeführt werden. Es ist zu erwarten, dass die im hiesigen II. Physikalischen Institut begonnene Untersuchungsreihe auch in dieser Hinsicht schon weitere Klarheit bringen wird.

Hier sei zum Schluss nur noch auf zweierlei hingewiesen. Bereits vor einiger Zeit hatte PALUMBO[1]) auf Veranlassung von GANS die Beziehung (5) an wässerigen Rohrzuckerlösungen zu bestätigen versucht

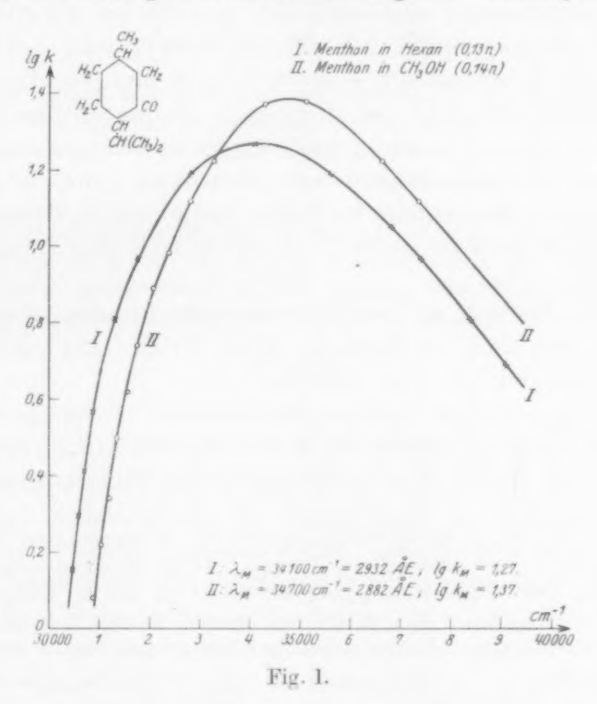


Fig. 1.

und dabei recht schlechte Übereinstimmung gefunden. Nun wird der Rohrzucker von Wasser invertiert, d. h. er reagiert mit Wasser. Die Reaktion geht aber ohne Zusatz von Katalysatoren nur sehr langsam vor sich. Dagegen dürfte anzunehmen sein, dass Dipol-Assoziationen zwischen Wasser und Zucker, die als Vorverbindungen der Hauptreaktion anzusehen sind[2]), sich momentan bilden. Diese Assoziationen bedingen dann ihrerseits recht grosse Verschiebungen der λ_i, wobei ähnlich wie bei Aceton bereits Lösungen, in denen auf ein gelöstes

[1]) E. L. PALUMBO, Ann. Phys. (4) **79**, 533. 1926. [2]) K. L. WOLF, loc. cit.

Molekül nur einige Lösungsmittelmoleküle kommen, bereits die fast vollständige Verschiebung zeigen sollten.

Als zweites sei darauf hingewiesen, dass die grossen Abweichungen in Benzol usw. die Vermutung nahelegen, dass hier bereits die Wirkung der Bildung stabiler, wenn auch nicht isolierbarer Molekülverbindungen eine Rolle spielt. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von (5) müsste hier nähere Aufschlüsse bringen[1]).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass (5), was die Abhängigkeit vom Brechungsexponenten der Lösung betrifft, sich bewährt. Abweichungen dürften mit der Polarisierbarkeit und dem Dipolmoment des Lösungsmittels und des drehenden Stoffes in Zusammenhang stehen. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint es zweckmässig, bei den weiteren Untersuchungen, vor allem auch dann, wenn es sich darum handelt, den Atomrefraktionen entsprechende Grössen für die spezifische Drehung zu suchen, von den verdünnten Hexanlösungen auszugehen.

Für den Hinweis auf das hier behandelte Problem, sowie für sein reges Interesse sind die Verfasser Herrn Prof. GANS zu herzlichem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Überlassung des grössten Teils der experimentellen Hilfsmittel gedankt.

[1]) Für Campher in Benzol findet man aus den Messungen von WETTERFORS bei Berechnung von (5) zwischen der 10%igen und der 50%igen Lösung eine Abweichung von 15·8%. Die Abhängigkeit der Grösse (5) von der Konzentration ist genau wie bei Menthon in Benzol eine fast lineare. Bei der grossen Ähnlichkeit der Struktur des Camphermoleküls mit der des Menthonmoleküls ist dieses Resultat nicht erstaunlich.

Königsberg i. Pr., Chem. u. II. Physikal. Institut d. Universität.
März 1929.

Über eine spektroskopische Methode zum Nachweis von instabilen Zwischenprodukten in aktivierten Gasen und ihre Anwendung auf aktiven Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

Von

Z. Bay und **W. Steiner.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 4. 29.)

In aktiven Gasen wird ausserhalb der erzeugenden Entladung durch eine schwache und konstante Schwingungsentladung mit Aussenelektroden ein Emissionsspektrum erzeugt, dessen Untersuchung die Identifizierung von Zwischenprodukten gestattet. Durch quantitative Versuche ist es möglich, die Veränderungsgeschwindigkeit der Zwischenprodukte im reagierenden Gas räumlich und zeitlich zu verfolgen. Die Leistungsfähigkeit der Methode wird an drei Beispielen (aktivem H_2, N_2 und O_2) geprüft. Im aktiven Stickstoff werden zum ersten Male die Bogenlinien von N nachgewiesen, was die Annahme sehr wahrscheinlich macht, dass die Stickstoffatome hier eine wesentliche Rolle spielen.

1. Einleitung.

Das Studium des Reaktionsmechanismus der Gasreaktionen hat sich in den letzten Jahren vor allem der Feststellung instabiler Zwischenprodukte zugewandt. Den Anlass dazu gaben einerseits der Wunsch nach Sicherstellung der zur Klärung des Reaktionsverlaufs verschiedener Prozesse angenommenen Zwischenprodukte, andererseits die beim Studium der in der elektrischen Entladung aktivierten Gase (H_2, N_2, O_2) beobachteten Erscheinungen. Eine allgemeine Methode, solche Zwischenprodukte zu erfassen, ist bisher nicht bekannt.

Spektroskopische Methoden verdienen hierzu wegen ihrer grossen Empfindlichkeit gegenüber allen übrigen den Vorzug, und die beste Methode würde es sein, die Absorptionsspektra aktivierter und reagierender Gase zu untersuchen. Die meisten der in Betracht kommenden Absorptionsspektra liegen aber im fernen Ultraviolett. Sie sind daher experimentell so schwer zugänglich, dass bei Versuchsanordnungen, wie sie durch die Reaktionsversuche erforderlich werden, eine Untersuchung in diesem Spektralbezirk äusserst schwierig oder in der Mehrzahl der Fälle ganz unmöglich ist.

Man kann aber die Spektren dieser Gase in die leichter zugänglichen ultravioletten und sichtbaren Spektralbezirke verlegen, wenn man in den aktivierten bzw. reagierenden Gasen durch eine Ent-

ladung ein Emissionsspektrum erzeugt. Vorbedingung ist natürlich, dass der durch die Entladung bewirkte Eingriff so gering ist, dass das reagierende System nicht erheblich verändert wird. Als für solche Zwecke geeignet haben sich hochfrequente Schwingungsentladungen mit Aussenelektroden und elektrodenlose Ringentladungen von möglichst kleiner Stromstärke gezeigt, deren Erzeugung weiter unten beschrieben wird.

Ein sehr grosser Vorteil der Verwendung der Emissionsspektra gegenüber der der Absorptionsspektra ist die viel grössere Empfindlichkeit der ersteren. Bei einer Absorptionsmessung wird nämlich das Verhältnis von auffallendem zu durchfallendem Licht gemessen, um dieses messbar zu machen, d. h. um eine merkliche Absorption zu bekommen, bedarf man deshalb häufig besonders in verdünnten Gasen langer Lichtwege. Bei der Emissionsmessung dagegen wird das emittierte Licht an sich gemessen, wobei die Emission eines kleinen Raumes genügt, da man ja hier, bei noch so schwacher Emission, da es sich um keine Relativmessung handelt, durch beliebig lange Belichtungszeiten das emittierte Licht auf der photographischen Platte summieren kann. Dem steht als Nachteil der kompliziertere Charakter der Emission gegenüber. Sie hängt nämlich von den elektrischen Anregungsbedingungen ab, und um die Schlüsse über auftretende Träger zu sichern, bedarf es in jedem Falle einer eingehenden Untersuchung des Einflusses der Anregungsbedingungen auf den Charakter der auftretenden Spektren. Ihr Einfluss dürfte sich aber im allgemeinen experimentell übersehen lassen. Wie das im einzelnen möglich ist, wird durch die später beschriebenen Beispiele noch klar werden. Man wird den letzteren Nachteil aber gern in Kauf nehmen, wenn es überhaupt möglich wird, durch die Untersuchung der Emissionsspektra in den feineren Mechanismus der Vorgänge in aktivierten Gasen hineinsehen zu können.

2. Beschreibung der Methode.

In einem Entladungsrohr von 2·5 cm Weite und 3 m Länge mit *Al*-Elektroden werden in der üblichen Weise die aktiven Gase erzeugt (erzeugende Entladung *E*). Sie werden durch ein gleich weites Rohr von etwa 4 m Länge (Reaktionsrohr *R*) von der Mitte des Entladungsrohrs durch eine schnell ziehende Pumpe abgesaugt. Unsere Methode besteht nun darin, dass wir entweder um irgendeine beliebige Stelle des Rohres *R* in der weiter unten beschriebenen Weise eine hoch-

frequente Schwingungsentladung mit Aussenelektroden oder eine elektrodenlose Ringentladung von kleiner Stromstärke und konstanter Energie erzeugen (Hilfsentladung). Für die erste Art der Entladung wird an zwei benachbarten Stellen von *R* um das Rohr eine Metallfolie als Aussenelektrode dicht aufgelegt. Die beiden Elektroden stehen in Verbindung mit einer Transformatorspule *TS*, in der hochfrequente, ungedämpfte Schwingungen induziert werden. Die ungedämpften Schwingungen werden durch ein kleines Hochfrequenzgerät hergestellt, und zwar benutzen wir als Schwingungserzeuger eine kleine Radioröhre von 4 Volt Heizspannung und 40 bis 220 Volt Anodenspannung und 50 Milliamp. Sättigungsstrom. Die Leistung im Transformatorkreis lässt sich auf etwa 5 Watt abschätzen. Die Schaltungen sind die in der Radiotechnik üblichen [vgl. Fig. 1[1])].

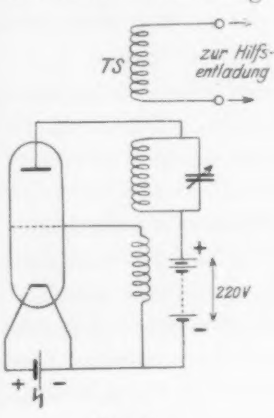


Fig. 1.

Für die Ringentladung legt man eine Spule um *R*, und zwar entweder die Transformatorspule selbst oder eine mit ihr galvanisch gekoppelte, weitere Spule.

Durch diese Art der Anordnung wird so gut wie irgend möglich der in der Einleitung gestellten Forderung genügt, dass der Eingriff durch die Messung möglichst gering ist:

1. vermeidet die Elektrodenlosigkeit der Entladung die Einführung eines störenden Fremdkörpers;

2. wird durch die Verwendung der nur wenig Energie aufnehmenden Radioröhre als Schwingungserzeuger und durch die Transformierung die Stromstärke der Entladung möglichst niedrig gehalten;

3. ist es möglich, mit den technisch so gut ausgearbeiteten Radiogeräten sehr konstante und reine Schwingungen zu erzeugen, so dass unsere Anordnung auch für quantitative Versuche brauchbar ist.

Der allgemeine Charakter der durch ungedämpfte Schwingungen erregten Gase ist verschiedentlich untersucht und vor allem für molekularen Wasserstoff kürzlich von Hiedemann[2]) eingehend beschrieben

---

[1]) Herrn cand. ing. A. Horvath, der uns bei der Zusammenstellung des Hochfrequenzgerätes behilflich war, sei an dieser Stelle bestens gedankt. [2]) E. Hiedemann, Ann. Phys. 85, 649. 1928.

worden. Er hat auch bemerkt, dass sich in ihm sowohl positive Säule wie negatives Glimmlicht ausbilden. Eine Tatsache, die, wie sich weiter unten zeigen wird, für die Versuche im aktiven Stickstoff von besonderer Bedeutung ist. Eine nähere Beschreibung der Entladungserscheinungen wird bei Besprechung der einzelnen Versuche weiter unten erfolgen.

Die elektrodenlosen Ringentladungen sind in letzter Zeit besonders von HERZBERG in mehreren Arbeiten untersucht worden[1]).

Der Vorteil der Verwendung beider Entladungstypen besteht darin, dass die Anregungsbedingungen sehr mannigfach variiert werden können. Damit wächst aber auch die Sicherheit, mit der sich bei eingehendem Studium der auftretenden Spektren Schlüsse ziehen lassen, nicht allein über die Träger, sondern auch über die Zustände in denen sie vorliegen.

Bei der vorstehend beschriebenen Versuchsanordnung (Anordnung I) kann man im stationär strömenden Gas die Veränderungen (z. B. relative Konzentration von Trägern) entlang der Achse von R verfolgen und bei Kenntnis der Strömungsgeschwindigkeit Aussagen über die Veränderungsgeschwindigkeit (z. B. bei Wasserstoffatomen, Rekombinationsgeschwindigkeit der Atome) machen. Wir haben aber noch eine zweite Versuchsanordnung (Anordnung II) benutzt, bei der sich die augenblicklichen Zustände in einem ruhenden, zeitlich sich verändernden Gas beobachten lassen, somit bei Beobachtungen zu verschiedenen Zeiten die zeitliche Änderung der Konzentration irgendeines Trägers an einer festen Raumstelle. Zu diesem Zwecke wird in einem abgeschlossenen Entladungsrohr, das in seiner Mitte eine Kugel von 17 cm Durchmesser trägt, eine erzeugende Entladung hergestellt und gleichzeitig an der Kugel eine Schwingungsentladung mit Aussenelektroden angelegt. Die erzeugende Entladung wird zu einer bestimmten Zeit unterbrochen und man kann nach Art der phosphoroskopischen Messmethoden genau zu bestimmten Zeiten das Spektrum der Schwingungsentladung beobachten. Indem man die Zeit zwischen Ausschalten der Entladung und Beobachtung variiert, erhält man eine Zeitkurve des Abklingens der Leuchterscheinungen und damit der Konzentration des zugehörigen Trägers an einer bestimmten Raumstelle.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Methode gestattet:

---

[1]) GERHARD HERZBERG, Ann. Phys. **84**, 553. 1927 u. a.

1. Zwischenprodukte zu identifizieren,

2. die Konzentrationsänderung einmal aufgefundener Zwischenprodukte räumlich und zeitlich zu verfolgen.

3. Versuche mit aktivem Wasserstoff.

Die einfachsten Verhältnisse liegen beim aktiven Wasserstoff vor, da dessen Natur vollständig aufgeklärt ist[1]). Er besteht aus einem Gemisch von Wasserstoffatomen und -molekülen, das instabile Zwischenprodukt sind also die Atome.

Bei Verwendung der Anordnung I (vgl. S. 152) findet man in der Hilfsentladung in molekularem Wasserstoff Balmerserie (Atomspektrum) und Viellinienspektrum (Molekülspektrum). H_β ist ungefähr von der Stärke der intensivsten blauen Linien des Viellinienspektrums. Die Zahl der durch die Entladung erzeugten Wasserstoffatome ist bei einem solchen Aussehen des Spektrums nicht sehr gross, wie man aus anderen Erfahrungen weiss. Die Farbe des Spektrums ist rosa-blau bis lavendelgrau. Schaltet man nun die erzeugende Entladung ein, so schlägt die Farbe des Spektrums in sehr augenfälliger Weise in eine leuchtend rote um. Das Viellinienspektrum tritt stark zurück und die Balmerserie stark hervor, ein sicheres Zeichen für das Vorhandensein von Wasserstoffatomen. Wir haben nämlich in früheren Versuchen durch Messung der Wasserstoffatomkonzentration nach Wrede[2]) in einer Entladung in aktivem Wasserstoff und gleichzeitiger Aufnahme des Spektrums festgestellt, dass das Verschwinden des Viellinienspektrums und das Hervortreten der Balmerserie proportional mit der H-Atomkonzentration gehen[3]). Wir benutzten damals schon das Prinzip, mit einer Hilfsentladung in das aktive Gas hineinzugehen, nur verwandten wir noch eine Entladung mit Elektroden, die für die damaligen Bedürfnisse genügte.

Die spektroskopische Feststellung der Wasserstoffatome im aktiven Wasserstoff ist natürlich nicht von besonderem Interesse. Die Versuche an Wasserstoff, die den Anstoss zur Benutzung der beschriebenen Methode gaben, gingen vielmehr von der Absicht aus, eine zur Messung der Rekombinationsgeschwindigkeit der Atome geeignete Methode zu schaffen. Wir hatten uns bisher der Methode von

[1]) Vgl. K. F. Bonhoeffer, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **6**, 201. 1927.

[2]) E. Wrede, Z. Instrumentenk. **48**, 201. 1928.

[3]) Z. Bay und W. Steiner, Vortrag auf der Réunion int. de Chim. phys. Paris, Oktober 1928.

Wrede bedient und über die damit gewonnenen Resultate kurz berichtet[1]). Im weiteren Verlauf der Untersuchung sind wir jedoch zu der Überzeugung gekommen, dass diese Methode bei kleinen Konzentrationen nicht genau genug ist, da sie die prinzipielle Schwierigkeit hat, dass die Messung direkt an der störenden Wand ausgeführt wird. Auch schien es uns von Vorteil, mehrere verschiedene Methoden vergleichsweise zu verwenden.

Wir können nun entlang der Rohrachse von R mit unserer Hilfsentladung ein Spektrum erzeugen und die relative Intensität von H_α oder H_β oder beider gegen die Linien des Viellinienspektrums messen. Eine absolute Messung lässt sich durch Eichung mit der Wredeschen Methode bei hohen und mittleren Konzentrationen und Extrapolation auf die kleinen Werte durchführen. Qualitativ haben wir bisher feststellen können, dass in der Hilfsentladung die Intensität von H_α entlang der Achse von R abklingt, wenn man sich von der Erzeugungsstelle der Wasserstoffatome fortbewegt, entsprechend dem Abklingen der Atome durch Wiedervereinigung. Wir konnten beobachten, dass auch noch an Stellen, wo die Wredesche Methode die Atomkonzentration Null liefert, eine deutliche Verstärkung der Balmerserie gegenüber ihrem Auftreten in molekularem Wasserstoff unter gleichen Anregungsbedingungen vorhanden ist. Die Methode erscheint also für die Zwecke der Rekombinationsmessung als brauchbar. Die sehr langwierigen quantitativen Versuche, die auch eine genauere Untersuchung des elektrischen Charakters der Schwingungsentladung in Wasserstoffatomen erforderlich machen; sind in Angriff genommen.

Weiterhin konnten wir das zeitliche Abklingen der H-Atomkonzentration an einer bestimmten Raumstelle durch das Abklingen der Leuchtintensität von H_β nach Anordnung II feststellen. Die an die Kugel angelegte Hilfsentladung liefert ein sehr lichtschwaches Spektrum, in dem in molekularem Wasserstoff H_β eben zu sehen ist. Lässt man nun die erzeugende Entladung durch die Apparatur hindurchgehen und öffnet man gleichzeitig mit Ausschaltung dieser Entladung den Spektrographenspalt, so sieht man in der Hilfsentladung H_β zunächst viel heller leuchten, als im molekularen Wasserstoff und auf seinen Wert in dem letzteren abklingen. Die Zeit des Abklingens wurde von verschiedenen Beobachtern visuell auf 1 bis 2·5 Sekunden gemessen (p im Gas etwa 0·2 bis 0·3 mm Hg). Um eine physiologische

[1]) Z. Bay und W. Steiner, Z. physikal. Chem. (B) 2, 146. 1929.

Kontrasttäuschung auszuschliessen, haben wir die Beobachtungsmethode in verschiedener Weise variiert. Mit der objektiven photographischen Messung der Abklingungskurve von H_β nach Art der phosphoroskopischen Messmethoden sind wir beschäftigt.

4. Versuche mit aktivem Stickstoff.

Von besonderem Interesse erschien es uns, die Brauchbarkeit der Methode an aktivem Stickstoff zu prüfen. Zwischen den beiden Annahmen, dass es sich beim aktiven Stickstoff um metastabile Moleküle[1]) oder um Atome[2]) handeln soll, ist bis jetzt noch keine endgültige Entscheidung gefallen. Uns würde es als eine starke Stütze für die letztere Annahme erscheinen, wenn es gelänge, mit der Methode der elektrodenlosen Hilfsentladung das Stickstoffatomspektrum zu finden oder, wenn es schon vorhanden, verstärkt zu erhalten. Während der Ausführung unserer Versuche erschien eine Arbeit von KAPLAN[3]) in der gleichen Absicht. Er benutzt ebenfalls eine schwache Hilfsentladung im aktiven Stickstoff, aber anscheinend mit Innenelektroden, ein Umstand, der ihm nur die Untersuchung der positiven Säule im aktiven Stickstoff gestattet. Sein Resultat ist ein negatives, er findet keine Atomlinien, ganz übereinstimmend auch mit unseren Beobachtungen. Das hängt damit zusammen, dass in der positiven Säule die Energie zur Anregung der sichtbaren Stickstoffatomlinien kaum ausreicht, wie KAPLAN selbst diskutiert. Während zur Anregung der ersten positiven Gruppe, die in der positiven Säule hauptsächlich hervortritt, eine Energie von 9·5 Volt genügt, ist nach dem Termschema für N von COMPTON und BOYCE[4]), nach denen die Ionisierungsspannung des Stickstoffatoms 14·48 Volt beträgt, zur Anregung, z. B. der roten Linien, eine Energie von 12 Volt erforderlich. Im negativen Glimmlicht dagegen, das, wie oben schon erwähnt, in unserer Schwingungsentladung vorhanden ist, und zwar am stärksten innerhalb der umgelegten Metallfolien (es bildet sich dort eine Art gläserner Hohlkathode aus), würde die Energie ausreichen, es treten ja dort N_2^+-Banden auf, deren Anregung etwa 20 Volt braucht. Wir finden dort ein positives Resultat.

---

[1]) SAHA und SUR, Philos. Mag. **48**, 421. 1928. BIRGE, Naturwiss. **114**, 642. 1924. KAPLAN und CARIO, Nature **121**, 906. 1928. [2]) H. SPONER, Z. Physik **34**, 622. 1925. [3]) J. KAPLAN, Physical Review **33**, 189. 1929. [4]) K. T. COMPTON und J. C. BOYCE, Physical Review **33**, 145. 1929.

Die Versuche wurden nach Anordnung I bei einem N_2-Druck von etwa 0·5 mm *Hg* ausgeführt. Als erzeugende Entladung wurde wie üblich, eine kondensierte Entladung benutzt. 2 bis 5% Zusatz von Wasserdampf zum Bombenstickstoff bewirkte ein besonders kräftiges Nachleuchten. Es zeigte sich weiter, dass die Intensität des Nachleuchtens parallel ging mit der Grösse der benutzten Kapazität, und dass dasselbe sogar dann noch gesteigert wurde, wenn bei sehr grosser Kapazität nur einzelne getrennte Stromstösse erfolgten. Eine merkliche Verschwächung des Nachleuchtens fand in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von STRUTT[1]) und KAPLAN[2]) in der Hilfsentladung statt, aber nur dann, wenn das Nachleuchten überhaupt schwach war. Das ist natürlich durch die kleine Energie unserer Hilfsentladung bedingt.

Nach visueller Beobachtung sind die im Spektrum der Hilfsentladung aufgefundenen Veränderungen des Stickstoffspektrums am stärksten in der Nähe der erzeugenden Entladung und klingen entlang der Rohrachse von *R* langsam ab.

Die Ergebnisse unserer Beobachtungen der Spektra der erzeugenden und der Hilfsentladung sind für die Banden und Linienspektra in den beiden Tabellen 1 und 2 zusammengestellt[3]):

Tabelle 1. Aussehen der Bandenspektra von Stickstoff.

Banden	Erzeugende Entladung (kondensiert)	Hilfsentladung			
		positive Säule		negatives Glimmlicht	
		inaktive N_2	aktive N_2	inaktive N_2	aktive N_2
1. pos. Gruppe (N_2)	kräftig	kräftig	geschwächt	schwach	sehr stark geschwächt
2. pos. Gruppe (N_2)	stark	deutlich	geschwächt	deutlich	geschwächt
negat. Gruppe (N_2^+)	sehr stark	ebenso deutlich wie 2. positive Gruppe	geschwächt	stark	geschwächt, mit etwas geänderter Intensitätsvert.

[1]) R. J. STRUTT, Proc. Royal Soc. London **92**, 438. 1916. [2]) J. KAPLAN, Physical Review **33**, 189. 1929. [3]) Die Angaben der Tabellen beziehen sich immer auf den Vergleich zwischen inaktivem und aktivem Gas.

Tabelle 2. Verzeichnis der Atomlinien von Stickstoff.

Wellenlänge in Å-Einheiten	Term-bezeichnung	Erzeugende Entladung	Hilfsentladung			
			positive Säule		negatives Glimmlicht	
			inakt. N_2	akt. N_2	inakt. N_2	akt. N_2
1. Bogenlinien.						
8242·47 8223·28 8216·46 8210·94 8200·59 8188·16 8185·05	[1] $^4P - {}^4P'$	stark	—		fehlen wohl nur wegen der geringen Intensität der Hilfsentladung	
7468·74 7442·56 7423·88	[1] $^4P - {}^4S$	stark	nicht vorhanden		nicht vorhanden	sehr deutlich vorhanden
4151 4145 4138	[2]	? (Banden-überlag.)	nicht vorhanden		nicht vorhanden	deutlich vorhanden
2. Funkenlinien[3].						
6482·07	—	ganz schwach	nicht vorhanden		in annähernd gleicher Intensität vorhanden	
5679·56 5676·02 5666·64	$1\,^3P' - 1\,^3D'$	nicht vorhanden				
5005·140 5001·469 5001·128	$1\,^3D' - 1\,^3F'$	? (Banden-überlag.)				
4643·106 4630·531 4621·405 4613·884 4607·164 4601·490	$1\,^3P' - 2\,^3P$	? (Banden-überlag.)			nur die stärksten Linien vorhanden	kräftig verstärkt gegen inakt. N_2

Aus der Zusammenstellung lässt sich als wichtigstes Ergebnis entnehmen:

1. Die Verstärkung der Gruppe $1\,^3P' - 2\,^3P$ des Funkenspektrums von N^+ im negativen Glimmlicht des aktiven Stickstoffs.
2. Das Auftreten der roten und violetten Linien des Bogenspektrums von N ausser in der erzeugenden Entladung nur im negativen Glimmlicht des aktiven Stickstoffs.

[1]) C. Kiess, J. Opt. Soc. America **11**, 1. 1925. [2]) V. Kondratjew, Z. Physik **38**, 346. 1926. [3]) A. Fowler u. L. J. Freeman, Proc. Royal Soc. London A **114**, 662. 1927.

Auf die Unerlässlichkeit des Auftretens der roten Bogenlinien in der erzeugenden Entladung für das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs hat kürzlich erst HERZBERG[1]) nachdrücklich hingewiesen. Der Nachweis der Bogenlinien im aktiven Stickstoff selbst ausserhalb der erzeugenden Entladung ist unseres Wissens hier zum erstenmal gelungen, was uns die Leistungsfähigkeit der beschriebenen Methoden zu beweisen scheint.

Da im negativen Glimmlicht des inaktiven Stickstoffs nur die Funkenlinien von N^+ auftreten, so muss man schliessen, dass bei den von uns benutzten Anregungsbedingungen der Zerfall des Stickstoffmoleküls stets so vor sich geht, dass nur angeregte Stickstoffionen gebildet werden. Es liegt daher die Annahme nahe, dass die Bogenlinien im aktiven Stickstoff von direkt angeregten Stickstoffatomen stammen, die im aktiven Gas vorhanden sind. Die Möglichkeit, dass sie beim Zerfall eines metastabilen oder angeregten (nachleuchtenden) Moleküls angeregt werden, das eben in anderer Weise zerfällt wie das normale Molekül, scheint nicht ganz ausgeschlossen, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich. Wir möchten daher eine Diskussion und Stellungnahme verschieben, bis wir mit unserer Methode quantitative Ergebnisse vorlegen können. Vor allem ist es uns wichtig, die etwa vorhandene Menge von Stickstoffatomen durch geeignete Entladungsbedingungen zu steigern und hierbei in der Hilfsentladung das Verhalten der Bogenlinien zu verfolgen. Durch bereits oben erwähnte Vorversuche haben wir uns überzeugt, dass sich das erreichen lässt, wenn man die erzeugende Entladung durch Stromstösse von sehr grosser Stromstärke anregt[2]). Weiter soll in der Anordnung I das Abklingen der Bogenlinien längs der Achse von R verfolgt werden, um daraus Schlüsse über die Rekombinationsgeschwindigkeit der N-Atome zu ziehen. Ferner scheint es uns wichtig, auch die Verhältnisse im Ultravioletten zu prüfen. Das Verhalten der dort auftretenden vierten positiven Gruppe spielt nämlich bei den Deutungsversuchen von KAPLAN eine entscheidende Rolle. Auch die Verstärkung der Gruppe

[1]) G. HERZBERG, Z. Physik **49**, 512. 1928. [2]) Während der Niederschrift der vorliegenden Untersuchung erschien eine Arbeit von WREDE (Z. Physik **54**, 53. 1929), in der es dem Verfasser gelingt, mit einer der von uns vorbereiteten genau gleichen Versuchsanordnung die Konzentration der Stickstoffatome zu steigern. Die Konzentrationsmessungen von WREDE im aktiven Stickstoff dürften zusammen mit den von uns gefundenen Bogenlinien es sehr wahrscheinlich machen, dass die Atomdeutung das Richtigere trifft.

$1^3P' - 2^3P$ möchten wir erst nach Erweiterung unseres Versuchsmaterials diskutieren.

Mit der Anordnung II konnten wir ein Abklingen der verstärkten Funkenliniengruppe visuell beobachten, und zwar in ähnlicher Weise wie bei H_β. Da die Verstärkung dieser Gruppe parallel geht mit dem Auftreten der Bogenlinien würde ihre Abklingungsgeschwindigkeit, falls es sich um Stickstoffatome handelt, ein Mass für die zeitliche Konzentrationsänderung der letzteren sein. Diese wäre nach der visuellen Beobachtung von derselben Grössenordnung wie bei den Wasserstoffatomen.

5. Versuche mit aktivem Sauerstoff.

In aktivem Sauerstoff sind die Verhältnisse bis jetzt am wenigsten geklärt. Erschwerend wirkt hier der Umstand, dass der Zusatz von kleinen Fremdgasmengen von sehr starkem Einfluss auf die Natur des Nachleuchtens ist, worauf kürzlich besonders HERZBERG[1]) hingewiesen hat; ein Umstand, der auch die Ausführung unserer Versuche erschwerte.

Wir möchten daher hier nur einige Tatsachen angeben, die wir bei orientierenden Versuchen mit unserer Methode aufgefunden haben.

Zunächst ist bemerkenswert, dass das Sauerstoffnachleuchten schwach und kurz ist, wenn dem Bombensauerstoff kein Wasserdampf zugesetzt wurde, besonders dann, wenn das Entladungsrohr durch längeren Betrieb mit einer kondensierten Entladung etwas ausgeheizt wurde. Zusatz von geringen Mengen Wasserdampf rufen ein starkes Nachleuchten hervor, das bis zu 30 Sekunden beobachtet werden konnte. Vermehrung des Wasserdampfzusatzes schwächt das Nachleuchten wieder und reduziert die Abklingungszeit auf wenige Sekunden.

Die erzeugende Entladung wurde mit 50 periodigem Wechselstrom von etwa 2000 Volt Spannung betrieben. Es tritt ein grünes Nachleuchten in dem nach Anordnung I abgesaugten Sauerstoff auf. Das Nachleuchten lässt sich in der Hilfsentladung auslöschen ähnlich wie bei dem aktiven Stickstoff.

Die Beobachtungen über die Spektren der erzeugenden Entladung und des negativen Glimmlichts der Hilfsentladung sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

---

[1]) G. HERZBERG, Z. Physik **46**, 878. 1928.

Tabelle 3. Verzeichnis der Bogenlinien von Sauerstoff.

Wellenlänge in Å-Einheiten	Serienbezeichnung[1]		Erzeugende Entladung	Hilfsentladung (negatives Glimmlicht)	
				inaktive O_2	aktive O_2
6046	II. N. S.	Triplett-System[2]	deutlich	—	spurenweise
4368	II. S.		sehr stark	sehr deutlich	stark
6456	II. N. S.	Quintett-System[2]	stark	ganz schwach	deutlich
5437			„	—	schwach
5020			deutlich	—	—
4803			„	—	spurenweise
6158	I. N. S.		stark	deutlich	sehr deutlich
5330			„	schwach	deutlich
4968			sehr deutlich	„	sehr deutlich
4773			„ „	„	„ „

Tabelle 4. Banden im negativen Glimmlicht der Hilfsentladung.

Wellenlänge in Å-Einheiten	Träger	Bemerkungen
6419	O_2^+	Die O_2^+-Banden nach R. Frerichs, Z. Physik **35**, 683. 1926.
6026		
5970	O_3?	
5632	O_2^+	Im aktiven Stickstoff Intensitätsmaximum nach Blau verschoben.
5295		

In der erzeugenden Entladung treten keinerlei Banden, sondern nur die Bogenlinien von O auf. Der Vergleich des negativen Glimmlichts der Hilfsentladung in inaktivem und aktivem Sauerstoff ergibt, dass die Bogenlinien von O im aktiven Sauerstoff sehr kräftig verstärkt werden, besonders die ersten Glieder der Serien. Ausserdem sind auf den Aufnahmen zahlreiche Funkenlinien zu beobachten, die gleichfalls im aktiven Sauerstoff verstärkt werden, aber viel weniger als die Bogenlinien.

Bemerkenswert ist noch die Änderung der Intensitätsverteilung in den negativen O_2^+-Banden, vor allem in den grünen, die eine Verschiebung dieser Banden nach dem blauen Ende des Spektrums vortäuscht. Die Bande bei 5970 Å, die im aktiven Sauerstoff etwas ver-

[1]) Vgl. Paschen-Götze, Seriengesetze. Berlin 1922. [2]) Vgl. O. Laporte, Naturwiss. **12**, 598. 1924.

stärkt ist, dürfte mit der von STUCHTEY[1]) in Ozon gefundenen Bande bei 6000 Å identisch sein. Eine genauere Untersuchung der Itensitätsänderungen in den Banden war uns wegen Fehlens eines stark dispergierenden Spektrographen vorerst nicht möglich.

Die visuelle Beobachtung der bei unseren Versuchsbedingungen sehr schwach entwickelten positiven Säule liess nur die Bogenlinien wahrnehmen.

In der Anordnung II konnten wir bei den verstärkten Bogenlinien ein zeitliches Abklingen an einer festen Raumstelle beobachten, und zwar nur bei Versuchsbedingungen, bei denen das Nachleuchten nicht zu kurz andauerte. Es scheint also das Abklingen der Bogenlinien parallel zu gehen mit dem Abklingen des Nachleuchtens.

Herrn Prof. BODENSTEIN, der uns die Hilfsmittel des Instituts zur Verfügung stellte, möchten wir an dieser Stelle herzlich danken. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir bestens für ihre Unterstützung.

[1]) K. STUCHTEY, Z. wiss. Photogr. **19**, 161. 1920.

Berlin, Physikal.-Chem. Institut d. Universität.
April 1929.

Leitfähigkeitsuntersuchungen an Ionenkristallen. Einfluss von Temperung, Bewässerung und Plastizierung.

Von

Franz Quittner und **Adolf Smekal.**

(Eingegangen am 18. 4. 29.)

Durch die Temperung, Bewässerung und bildsame Verformung im Temperaturgebiete der Lockerionenleitung an Steinsalz und Sylvin erhaltenen Leitfähigkeitseffekte entsprechen den Erwartungen der Lockerstellentheorie. Bewässerte Steinsalzkristalle erleiden Veränderungen des Kristallinneren, die selbst nach oberflächlich vollkommener Trocknung bestehen bleiben und für das Verständnis der JOFFÉschen Kohäsionsversuche mit bewässerten Kristallen von entscheidender Bedeutung sind.

Nach der Lockerstellentheorie der Ionenleitung kristallisierter Festkörper[1]) war vorauszusehen, dass jede Veränderung im Lockerbau eines Realkristalls innerhalb des Temperaturgebietes der Lockerionenleitung von Leitfähigkeitsänderungen begleitet sein würde und daher auf elektrischem Wege genauer verfolgt werden könnte[2]). Im Anschluss an die bereits früher gefundene Verschiedenheit des Dauerleitvermögens von elektrolytisch gereinigten, natürlich entstandenen „Lösungs"kristallen und bei der Schmelztemperatur gezüchteten „Schmelzfluss"kristallen von Steinsalz[3]) wurde daher der Einfluss von Temperung, Bewässerung und mechanischer Verformung solcher Kristalle eingehender untersucht, worüber später an anderem Orte noch ausführlicher berichtet werden soll.

1. In Übereinstimmung mit gelegentlichen Beobachtungen früherer Autoren[4]) ergaben vorübergehende Erwärmungen (bis zu 400° C) an Lösungskristallen bei festgehaltener Messtemperatur (90° C) Leitfähigkeitszunahmen, die mit zunehmender Temperdauer einem von der Übertemperatur abhängigen Sättigungswerte zustrebten. Steigerung der Übertemperatur ergab weitere Leitfähigkeitszunahmen; insgesamt konnte das Leitvermögen um ein bis zwei Grössenordnungen gesteigert werden. Langandauernde Elektrolyse, zur Abkürzung bei hohen Feldstärken (20000 bis 30000 Volt/cm) vorgenommen, bewirkt dann eine erhebliche Verringerung des Leitvermögens, jedoch nicht bis zum Ausgangswert.

[1]) A. SMEKAL, Z. techn. Physik 8, 561. 1927. Z. Elektrochem. **34**, 472. 1928.
[2]) Loc. cit. Ferner z. B. Naturwiss. **16**, 262. 1928. Wien. Anz. 1928, S. 62.
[3]) A. SMEKAL und F. QUITTNER, Vrhdlg. Physikal. Ges. (3) **9**, 37. 1928. Erscheint ausführlich in der Z. Physik. [4]) Z. B.: D. v. SEELEN, Z. Physik **29**, 125. 1925.

Das um zwei bis drei Zehnerpotenzen grössere Leitvermögen der Schmelzflusskristalle wurde bei gleicher Art der Messung und thermischer Behandlung im allgemeinen erniedrigt, z. B. auf ein Fünftel des Ausgangswertes. Eine Steigerung der Übertemperatur bewirkt bei kurzer Erwärmungsdauer (1 bis 10 Minuten) dann bemerkenswerterweise eine Steigerung des Leitvermögens, auch über den Beginnwert hinaus. Länger dauernde Erwärmung oder langandauernde Elektrolyse bei hoher Feldstärke können das Leitvermögen selbst bis zum vorigen Tiefstwert herabsetzen.

Die vorstehenden Ergebnisse belegen zunächst ganz allgemein die starke Abhängigkeit der Leitfähigkeitserscheinungen eines Ionenkristalls von seinem Lockerbau, dessen Verschiedenheit für Lösungs- und Schmelzflusskristalle auch anderweitig bereits gesichert erscheint[1]). Sie lassen das Vorhandensein zweier entgegengesetzt laufender Teilvorgänge erkennen: a) einer Vermehrung der Leitungsionen durch Wärmespannungen, sei es infolge der Keilwirkung eingelagerter Fremdatome (gering bei den Schmelzflusskristallen, stärker bei den Lösungskristallen), sei es durch einen zusätzlichen, allenfalls wirksameren Effekt der Austreibung von Mutterlaugeneinschlüssen (Lösungskristalle), die nachweisbar zu örtlicher Selbstplastizierung führen kann; b) einer Verminderung der Leitungsionenzahl durch Beseitigung primär vorhandener innerer Spannungen (Schmelzflusskristalle) oder durch Dauerelektrolyse. Beide Teilvorgänge sind nur unter Voraussetzung eines Lockerionenmechanismus der Leitfähigkeit in dem betrachteten Temperaturgebiet verständlich.

2. Die oberflächliche Ablösung mechanisch unbeanspruchter Steinsalzkristalle in Wasser von Zimmertemperatur hatte nach sorgfältiger Trocknung bei Zimmertemperatur und Ausschluss von Oberflächenleitung in allen Fällen eine Erhöhung der Leitfähigkeit zur Folge (Messtemperatur 90° C). Diese Erhöhung war relativ am grössten (bis zum 60fachen) bei den schlechtest leitenden Lösungskristallen, während sie bei den gutleitenden Schmelzflusskristallen manchmal nur 50% betrug. In allen Fällen verminderte auch hier längerer Stromdurchgang die Leitfähigkeit, doch blieb bei den Lösungskristallen immerhin noch eine beträchtliche dauernde Erhöhung (bis zum 10fachen) zurück. Man sieht, dass mit der Bewässerung eines Kristalls jedenfalls Veränderungen des Kristallinnern verbunden sind und selbst nach oberflächlich vollkommener

[1]) A. Smekal, Z. Physik 1929.

Trocknung bestehen bleiben. Die von JOFFÉ im Sinne einer Idealgittertheorie gedeuteten mechanischen Festigkeitsversuche an bewässerten Kristallen können daher Versuchen mit unverändertem Kristallinnern nicht gleichgehalten werden.

3. Versuche über den Einfluss plastischer Verformungen auf das Leitvermögen wurden zunächst mit natürlichen Sylvinkristallen angestellt, bei denen in Einklang mit anderweitiger Erfahrung [Streuvermögen für Röntgenstrahlung[2])] bedeutend geringere Tempereffekte auf das Leitvermögen gefunden wurden. Die Messtemperatur blieb 90° C, die Plastizierung wurde bei höheren Temperaturen vorgenommen. Schon bei Belastungen von wenigen Gramm pro Quadratmillimeter — bei einer Plastizierungstemperatur von 250° C geringere als bei einer solchen von 150° C — zeigten sich dauernde Leitfähigkeitszunahmen: nach der Belastung beginnt das Leitvermögen spontan anzusteigen und erreicht nach Stunden einen Endwert, der das 4- bis 5fache des Ausgangswertes erreichen kann. Nach fortgesetzter Steigerung der Belastungen ergibt sich Rückbildung der Leitfähigkeitszunahmen und schliesslich Leitfähigkeitsverminderung unter den Anfangswert — auch dies bei höherer Verformungstemperatur nach kleineren Belastungen als bei tieferer. Dauerelektrolyse bewirkt auch hier beträchtliche Leitfähigkeitsabnahmen. An Steinsalzkristallen ergab starke einseitige Druckbeanspruchung bei 250° C, sowie unter Wasser vorgenommene Biegung bei Zimmertemperatur Leitfähigkeitsabnahmen, die nach Dauerelektrolyse einen Endwert von der Hälfte bis zu einem Fünftel des Ausgangswertes lieferten.

Die geschilderten Tatsachen belegen erstmals unmittelbar, dass die mit der bildsamen Verformung einhergehende Lockerstellenzunahme im Kristall von einer dauernden[3]) Leitfähigkeitszunahme begleitet sein kann, wie dies allein der Lockerstellenmechanismus der Ionenleitung im hier vorliegenden Temperaturgebiet der Lockerionenleitung — und nur in diesem[4]) — voraussehen liess[5]). Die dabei auf

[1]) R. W. JAMES und G. W. BRINDLEY, Proc. Royal Soc. London A **121**, 155, 157. 1928. [2]) Eine vorübergehende Leitfähigkeitszunahme bei jedem Gleitsprung eines verformten Kristalls wurde im Temperaturbereich der Lockerionenleitung bereits von Z. GYULAI und D. HARTLY (Z. Physik **51**, 378. 1928) festgestellt, allerdings bei erheblich grösseren Belastungen. [3]) Tatsächlich haben A. JOFFÉ und E. ZECHNOWITZER (Z. Physik **35**, 446. 1926) im Temperaturbereich der Gitterionenleitung keinerlei Dauereinfluss der Plastizierung auf das Leitvermögen auffinden können. [4]) Siehe die Diskussion zum Como-Vortrag 1927 von A. SMEKAL, Kongressakten, Bd. I, S. 207 bis 208.

elektrischem Wege erhaltenen Belastungsschwellen sind nahezu von derselben Grössenordnung wie die Kleinstwerte der auf anderem Wege an Steinsalz erhaltenen „Elastizitätsgrenzen“[1]). Der Leitfähigkeitszunahme überlagert sich ein gegenläufiger Prozess, der die gefundene Reduktion bereits ausgebildeter Leitfähigkeitssteigerungen bewirkt; seine Beförderung durch steigende Plastizierung und Verformungstemperatur stimmt mit den charakteristischen Kennzeichen eines ohne Kornneubildung verlaufenden Rekristallisationsvorganges (Kristallerholung) überein, der damit gleichfalls elektrisch gefasst erscheint. Nachdem Bewässerung hohe Temperaturlage ersetzen kann, wird die Folgerung nahegelegt, dass die mit der Bewässerung zusammenhängenden Veränderungen des Kristallinnern, die wir oben gefunden haben, auch eine erhebliche Beschleunigung der Kristallerholung vermitteln, was für das Verständnis der ausserordentlich gesteigerten mechanischen Verformungsfähigkeit bewässerter Kristalle von entscheidender Bedeutung zu werden verspricht.

Durch besondere Verfärbungsversuche mit Radiumstrahlen wurde auch auf unabhängigem Wege festgestellt, dass die Temperung und Plastizierung der Kristalle von Veränderungen ihrer Lockerstruktur begleitet ist. Um in jedem einzelnen Falle beurteilen zu können, ob die gefundenen Leitfähigkeitsänderungen vorwiegend mit Änderungen der Anzahl und Wanderungsgeschwindigkeit der für die Stromleitung nutzbaren Lockerionen zusammenhängen, oder aber deren Bindungsfestigkeit geändert wird, ist eine genaue Kenntnis auch der Änderungen der Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens erforderlich. Die Versuche werden daher insbesondere zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit aller besprochenen Leitfähigkeitseffekte fortgesetzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir die Leihgabe von Apparaten und die Gewährung der erforderlichen Mittel, wodurch allein die vorstehenden Untersuchungen möglich geworden sind.

[1]) I. W. Obreimow und L. W. Schubnikoff, Z. Physik **41**, 907. 1927.

Halle a. d. Saale, Institut für theoretische Physik.
Wien, I. u. II. Physikalisches Institut der Universität.

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

J. H. de Boer und *C. Zwikker*, Adsorption als Folge von Polarisation. Die Adsorptionstherme. (Mit 8 Figuren.) (Eingegangen am 24. 4. 29.)

Max Bodenstein und *Carl Wagner*, Ein Vorschlag für die Bezeichnung der Lichtmenge in der Photochemie. (Eingegangen am 18. 4. 29.)

Max Bodenstein, Sam Lenher und *Carl Wagner*, Die photochemische Bildung von Phosgen IV. Umsetzung bei niedrigen Drucken und eine verbesserte Deutung des Mechanismus der Reaktion. (Mit 1 Figur.) (Eingegangen am 21. 4. 29.)

J. C. Ghosh, Über den Mechanismus der in einem fluoreszierenden Elektrolyten eintretenden photochemischen Veränderungen. (Eingegangen am 4. 4. 29.)

Z. W. Wolkowa und *W. S. Titow*, Der Interferenzeffekt der Flüssigkeitsoberflächenstörung und die Oberflächenspannung. (Mit 6 Textabbildungen.) (Eingegangen am 24. 4. 29.)

A. A. Balandin, Berichtigung zu der Mitteilung: „Zur Theorie der heterogenen katalytischen Reaktionen. Multipletthypothese. Modell der Dehydrierungskatalyse". (Eingegangen am 25. 4. 29.)

Klaus Clusius, Die Dampfdruckkonstante des Neons. (Mit 2 Textabbildungen.) (Eingegangen am 25. 4. 29.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind **nicht** auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7a.

Spaltungsreaktionen bei der Hydrierungskatalyse in Gegenwart von Nickel. Über die Rolle des Katalysators in der heterogenen Katalyse.

Von

A. A. Balandin.

(Eingegangen am 11. 3. 29.)

Das gesamte Tatsachenmaterial der Spaltungsreaktionen, welche die katalytische Hydrierung organischer Stoffe am Nickel begleiten, lässt sich einheitlichen theoretischen Gesichtspunkten unterordnen.

Dabei wird festgestellt, dass es eine ganz bestimmte Reihenfolge gibt für die Leichtigkeit, mit welcher die einzelnen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor und Brom bestehenden Atomgruppen abgespalten werden. Prinzipiell finden dieselben Gesichtspunkte auch bei anderen Reaktionen in Gegenwart von Nickel ihre Anwendung, nämlich bei Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe, Amine und Alkohole, Hydrierung der Doppelbindungen, Dehydratation der Alkohole, sowie bei mehreren Kondensationsreaktionen.

Einleitung. — Fragestellung.

Es scheint von Interesse zu sein, an einem komplizierten Molekül, welches verschiedene Funktionen besitzt, die Reihenfolge von analogen Reaktionen in dessen verschiedenen Teilen in Gegenwart von ein und demselben Katalysator zu verfolgen. Man kann auf Grund solcher Betrachtungsweise darauf rechnen, einen tieferen Einblick in die chemische Dynamik der katalytischen Prozesse zu gewinnen.

In dieser Absicht wollen wir die Spaltungsreaktionen, die bei der katalytischen Hydrierung mit einem Überschuss an Wasserstoff und einem Nickelkatalysator stattfinden, besprechen. Diese Reaktionen begleiten gewöhnlich die Hydrierung von ungesättigten Verbindungen nach der Methode von Sabatier und Senderens, weshalb wir darüber verhältnismässig umfangreiche Kenntnisse von qualitativem Charakter besitzen. Wir wollen einen Versuch machen, aus diesem experimentellen Material einige Schlussfolgerungen zu ziehen.

Wir wollen uns folgende Fragen stellen: Welches ist die Reihenfolge des Zerfalls, wenn unter dem Einfluss eines Katalysators ein Zerreissen der Bindungen stattfindet, in einem Molekül, das aus Atomen verschiedener Elemente zusammengesetzt ist? Zwischen den Atomen welcher Elemente zerreissen die Bindungen in erster Linie? Die am wenigsten beständige Bindung wird offenbar bereits

bei niedriger Temperatur und mit einem schwachen Katalysator gesprengt. Bei hoher Temperatur und aktivem Katalysator wird ausserdem infolge der Reaktionsbeschleunigung das Zerreissen einer beständigeren Bindung beobachtet werden usw. An die nach der Spaltung befreiten Valenzen lagert sich Wasserstoff an. Was für Stoffe können bei solcher Spaltung gebildet werden? Und von welchen Eigenschaften der Moleküle und Katalysatoren hängt die Reihenfolge der Spaltung der Bindungen ab?

Empirische Regel.

Wir wollen auf Grund von Tatsachenmaterial eine empirische Regel ableiten (welche eine ähnliche Bedeutung wie z. B. die bekannten Regeln der dirigierenden Wirkung verschiedener Gruppen bei der Substitution im Benzolkern haben kann); hiernach wollen wir zeigen, inwieweit diese Regel mit den energetischen Forderungen übereinstimmt und welcher theoretische Sinn dieser Regel zugeschrieben werden kann.

Wenn man die Atome folgendermassen numeriert

Cl, Br	1	(I)
O	2	
N	3	
C	4	

und für jede Bindung (z. B. zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, Bezeichnung *C, N*) das **Produkt** π aus den Zahlen bildet, die diesen Atomen oben zugeschrieben wurden, so wird in erster Linie diejenige Bindung gesprengt, deren Produkt π das kleinste ist; die Sprengung erfolgt mit wachsender Schwierigkeit in dem Masse, als π wächst.

Bindung:	*C, Cl*	*C, Br*	*N, O*	*C, O*	*N, N*	*C, N*	*C, C*
π	4	4	6	8	9	12	16

Dabei bleibt die Zahl der Bindungen zwischen den betrachteten Atomen ohne Einfluss, und in dieser Hinsicht sind z. B. die Bindungen $\geqslant C—N<$ und $>C=N—$ gleichwertig. Die Zahlen 1, 2, 3, 4 sind als die einfachsten angenommen; auch andere anwachsende Reihen können für diese Elemente zu den gleichen Resultaten führen.

In der Tabelle 1 ist das **ganze** umfangreiche Tatsachenmaterial, welches für die in Betracht kommenden Reaktionen bekannt ist, angegeben, und zwar nach P. Sabatier[1]). In der vierten Spalte der

[1]) P. Sabatier, La catalyse en chimie organique. Paris 1920.

Tabelle sind unter B die beobachteten Reaktionsprodukte angeführt und mit den unter A stehenden verglichen, die nach der Regel zu erwarten sind. Wie wir sehen, wird diese einfache Regel in der grossen Mehrzahl der Klassen von organischen, der Hydrierungskatalyse unterworfenen Verbindungen erfüllt. Eine Ausnahme scheinen einige kondensierte stickstoffhaltige Ringe, wie Acridin, Indol und andere zu bilden, sowie vielleicht auch einige eine Carbonylgruppe enthaltende Verbindungen, welch letztere in manchen Fällen als ganzes, ohne hydriert zu werden, in Form von Kohlenoxyd abgespalten wird. Die Reaktionen werden manchmal durch Kondensationsreaktionen begleitet. Die verwickelnden Umstände sind in Tabelle 1 neben anderen Erläuterungen als Bemerkungen angeführt. Übrigens wurde auf die Ursachen, welche die Kondensationsreaktionen bei der heterogenen Katalyse hervorrufen, in der vorigen Mitteilung[1]) eingegangen.

Somit ersehen wir, dass das Tatsachenmaterial unsere empirische Regel wirklich bestätigt. Speziell für die Leichtigkeit des Zerreissens der Bindungen von Kohlenstoff mit anderen Atomen bekommt man folgende Reihe:

$$Cl,\, Br > O > N > C. \qquad \text{(Ia)}$$

Zusammenhang der erhaltenen Reihe mit anderen Eigenschaften der betrachteten Elemente.

Wenn wir davon absehen, dass diese Elemente sich nach den Gruppen des periodischen Systems anordnen, und dass folglich ihre Reihenfolge dieselbe ist, als ihre Wertigkeit gegenüber Wasserstoff (weil dieser Parallelismus uns schwerlich auf eine Erklärungsmöglichkeit stossen kann), so ist ein Zusammenhang mit ihren anderen Eigenschaften und freilich mit den energetischen Grössen zu suchen.

Beim ersten Anblick könnte die Annahme ganz natürlich scheinen, dass in erster Linie sich diejenige Bindung trennen wird, welche sich als die schwächste im freien Molekül erweist. Aber diese Annahme erweist sich als nicht richtig. Nach FAJANS, dessen Angaben[2]) wir im folgenden gebrauchen werden, entsprechen den Bindungen folgende Energiewerte:

$$\geqslant C{-}N< \,= 70 \text{ kcal}; \quad \geqslant C{-}C\leqslant \,= 71; \quad \geqslant C{-}Cl = 73; \quad \geqslant C{-}O{-} = 92.$$

Somit wäre zu erwarten, dass die Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff viel schwerer, als eine einfache Bindung zwischen zwei

[1]) BALANDIN, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 289. 1929. [2]) GRIMM, Handbuch der Physik **24**, 536.

Tabelle 1. Spaltungsreaktionen bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Nickel.

Stoff	Formel	π	A. Die zu erwartenden Reaktionsprodukte in der Reihenfolge der Bildungswahrscheinlichkeit. B. Die beobachteten Reaktionsprodukte.	
Nitromethan	H_3C-NO_2	N, O 6 C, N 12	A. 1. H_3C-NH_2; H_2O; 2. H_4C; NH_3 B. 1. H_3C-NH_2; H_2O; 2. H_4C; NH_3 170° 300°	
Nitroäthan	$H_3C-CH_2-NO_2$	N, O 6 C, N 12 C, C 16	A. 1. $H_3C-CH_2-NH_2$; H_2O; 2. H_3C-CH_3; NH_3; 3. CH_4 B. 1. $H_3C-CH_2-NH_2$; H_2O; 2. H_3C-CH_3; NH_3; 3. CH_4 200° 350°	[1])
Nitrobenzol	$-NO_2$	N, O 6 C, N 12 C, C 16	A. 1. $C_6H_5-NH_2$; H_2O; 2. C_6H_6; NH_3; 3. CH_4 B. 1. $C_6H_5-NH_2$; H_2O; 2. C_6H_6; NH_3; 3. CH_4 200° 250° 300°	[2])
o- u. *m*-Nitrotoluol	$-CH_3$ $-NO_2$	N, O 6 C, N 12 C, C 16	A. 1. $CH_3-C_6H_4-NH_2$; H_2O; 2. $CH_3-C_6H_5$; NH_3; 3. CH_4 B. 1. $CH_3-C_6H_4-NH_2$; H_2O; 2. $CH_3-C_6H_5$; NH_3; 3. CH_4	[3])
α-Nitronaphthalin	NO_2	N, O 6 C, N 12 C, C 16	A. 1. $C_{10}H_7-NH_2$; H_2O; 2. $C_{10}H_8$; NH_3; 3. CH_4 B. 1. $C_{10}H_7-NH_2$; H_2O; 2. $C_{10}H_8$; NH_3; 3. CH_4	
Dinitrobenzol . . .	$-NO_2$ NO_2	N, O 6 C, N 12 C, C 16	A. 1. $NO_2-C_6H_4NH_2$; H_2O; 2. $C_6H_4-(NH_2)_2$; H_2O; 3. $C_6H_6-NH_2$; NH_3; 4. C_6H_6; NH_3; 5. CH_4 B. 1. H_2O; 2. $C_6H_4-(NH_2)_2$; H_2O; 3. $C_6H_6-NH_2$; NH_3	
Dinitrotoluole . . .	$-NO_2$ $-CH_3$ NO_2	N, O 6 C, N 12 C, C 16	A. 1. $(NO_2)(CH_3)C_6H_3-NH_2$; H_2O; 2. $CH_3-C_6H_3(NH_2)_2$; H_2O; 3. $CH_3-C_6H_4-NH_2$; NH_3; 4. $CH_3-C_6H_5$; NH_3; 4. CH_4 B. 1. H_2O; 2. $CH_3-C_6H_3(NH_2)_2$; H_2O; 3. $CH_3-C_6H_4-NH_2$; NH_3	
Nitrophenole. . . .	$-NO_2$ $-OH$	N, O 6 C, O 8 C, N 12 C, C 16	A. 1. $C_6H_4(OH)NH_2$; H_2O; 2. $C_6H_5-NH_2$; H_2O; 3. C_6H_6; NH_3 B. 1. $C_6H_4(OH)NH_2$; H_2O; 2. $C_6H_5-NH_2$; H_2O; C_6H_5OH; NH_3 160°—190° Als Nebenprodukte	[4])

Nitrite. Methylnitrit Äthylnitrit Propylnitrit Isobutylnitrit Isoamylnitrit	$CH_3—O—NO$ $CH_3—CH_2—O—NO$ usw.	N, O 6 C, O 8 C, C 16	A. 1. C_2H_5OH; NH_3; H_2O B. 1. C_2H_5OH; NH_3; H_2O 125°—130° usw.	5)
Oxime der aliphatischen Reihe Äthanoxim Önantaloxim Propanoxim 2 Butanoxim 2 Pentanoxim 2 Pentanoxim 3 Dimethyl-2, 4-pentanoxim 3	$R, H > C=N—O—H$ Aldoxime $R_1, R_2 > C=N—O—H$ Ketoxime			

1) Wenn die Reihenfolge der Spaltung der Bindungen keine Regelmässigkeiten aufweisen würde, könnten zuerst CH_4 und CH_3NO_2 oder CH_3CH_3 und NO_2 sich bilden. Es sind auch andere Kombinationen denkbar. Sie sind aber mit der Bedingung des Minimums von π unvereinbar und werden auch nicht beobachtet.

Es wird als Nebenprodukt $(C_2H_5)_2NH$ (sekundäres Amin) gebildet. Multiplettschema dieser Reaktion:

$$CH_3—CH_2 + NH—H$$

$$CH_3—CH_2—NH + H$$

2) Mit einem aktiven Katalysator: Hydrierung im Kern. Über die Ringspaltung mit Methanbildung siehe vorige Mitteilung.

Die Reaktion wird technisch angewandt, indem man ein dampfförmiges Gemisch von Nitrobenzol-Wasserstoff-Wasser durchleitet. Theoretisch besteht offenbar die Wirkung des Wassers darin, dass es das Entstehen der höchsten Reaktionsstufe hindert, da Wasser ein Reaktionsprodukt der ersten Stufe ist.

3) Sauerstoff und Stickstoff werden leichter als Methylkohlenstoff abgespalten.

4) Die Hauptreaktion verläuft der Regel gemäss. Unter den Nebenprodukten ist Phenol beobachtet worden, welches nach der Regel nicht zu erwarten ist.

5) Da unter dem Einfluss der Wärme CH_3ONO in CH_3NO_2 sich isomerisieren kann (gleich wie die anderen Ester der niedrigeren Alkohole in Nitroverbindungen) sind Produkte des Zerfalls des letzteren möglich, was auch tatsächlich beobachtet wird.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Stoff	Formel	π	A. Die zu erwartenden Reaktionsprodukte in der Reihenfolge der Bildungswahrscheinlichkeit. B. Die beobachteten Reaktionsprodukte.	
Aromatische Reihe.				
Acetophenonoxim Propiophenonoxim Benzophenonoxim Butyrophenonoxim Benzophenonoxim		N, O 6 C, N 12 C, C 16	A. 1. $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H}\!\!>C = NH \rightarrow RHCH-NH_2;\ H_2O;$ 2. $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H}\!\!>CH_2;\ NH_3$ B. 1. $RHCH-NH_2;\ H_2O;$ 2. $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H}\!\!>CH_2;\ NH_3$ 180°—220°	
Cyclische Reihe.				
Cyclohexanonoxim Methylcyclohexanonoxime Cyclopentanonoxim Menthonoxim Camphoroxim			Analog für die Ketoxime.	
Säureamide der aliphatischen Reihe.				
Acetamid	$CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$	C, O 8 C, N 12 C, C 16	A. 1. $CH_3-CH_2-NH_2;\ H_2O;$ 2. $CH_3-CH_3;\ NH_3$ B. 1. $CH_3-CH_2-NH_2;\ H_2O;$ 2. $CH_3-CH_3;\ NH_3$	[1]
Propanamid				
Carbamide der aliphatischen Reihe.				
Äthylisocyanat	$CH_3CH_2-N=C=O$	C, O 8 C, N 12	A. 1. $CH_3CH_2-NH-CH_3;\ H_2O$ B. 1. $CH_3CH_2-NH-CH_3;\ H_2O$	[2]
Äthylharnstoff	CH_3CH_2-NH $>C=O$	C, O 8 C, N 12	A. 1. $(CH_3CH_2NH)_2CH_2;\ H_2O;$ 2. $CH_3CH_2-NH-CH_3;\ CH_3CH_2-NH_2$	

Äthylisocyanat	$CH_3CH_2—N=C=O$	C, O 8 C, N 12	A. 1. $CH_3CH_2—NH—CH_3$; H_2O B. 1. $CH_3CH_2—NH—CH_3$; H_2O	2)
Äthylharnstoff	$CH_3CH_2—NH$ >$C=O$ $CH_3CH_2—NH$	C, O 8 C, N 12 C, C 16	A. 1. $(CH_3CH_2NH)_2CH_2$; H_2O; 2. $CH_3CH_2—NH—CH_3$; $CH_3CH_2—NH_2$ oder CH_3CH_3; $NH_2—CH_2—NH—CH_2CH_3$ B. 1. H_2O; 2. $CH_3CH_2—NH—CH_3$; $CH_3CH_2—NH_2$ und ein weiterer Zerfall mit Sprengung der C, N-Bindungen.	3)
Carbimide der aromatischen Reihe.				
Phenylcarbimid	$C_6H_5—N=C=O$	C, O 8 C, N 12 C, C 16	A. 1. $C_6H_5—NH—CH_3$; H_2O; 2. $C_6H_5—NH_2$; CH_4; C_6H_6; $NH_2—CH_3$ 3. C_6H_6; NH_3; CH_4 B. 1. H_2O; 2. $C_6H_5—NH_2$; CH_4; CO 130°	4)
Amine.				
Anilin.	$C_6H_5—NH_2$	C, N 12 C, C 16	A 1. C_6H_6; NH_3. Die aromatische Bindung kann hydriert werden, vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht zu hoch ist. B. 1. C_6H_6; NH_3 C_6H_{12}; NH_3 190°	5)
o-Toluidin . . . . m-Toluidin . . . . p-Toluidin	$CH_3—C_6H_4—NH_2$	C, N 12 C, C 16	A. 1. $CH_3—C_6H_5$; NH_3. Hydrierung im Kern B. 1. $CH_3—C_6H_5$; NH_3. Hydrierung im Kern	6)

[1] Es wird eine Nebenreaktion unter Bildung von sekundären Aminen beobachtet (vgl. bei Nitroäthan). Im 2. Stadium entwickelt sich doch Ammoniak.

[2] Das entstandene Wasser wirkt auf das ursprüngliche Carbimid unter Bildung von Äthylharnstoff (nicht katalytische Reaktion).

[3] Es werden auch sekundäre Amine gebildet. Von dem ersten Stadium ist nur Wasser geblieben, das organische Molekül hat sich weiter umgesetzt.

[4] Es erscheint auch CO, ein nicht hydriertes Zerfallsprodukt. Das gebildete Wasser wirkt auf das Molekül des Ausgangskörpers mit Bildung von CO_2 und $(C_6H_5NH_2)_2CO$ von nicht katalytischem Ursprung.

[5] Bildung von sekundären Aminen als Nebenprodukte mit Sprengung der C-, N-Bindung und NH_3-Entwicklung.

[6] Bildung von sekundären Aminen

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Stoff	Formel	π	A. Die zu erwartenden Reaktionsprodukte in der Reihenfolge der Bildungswahrscheinlichkeit B. Die beobachteten Reaktionsprodukte.
Methylanilin	$C_6H_5-N(H)-CH_3$	C, N 12 C, C 16	A. 1. C_6H_6; NH_2CH_3; 2. C_6H_6; NH_3; CH_4. Hydrierung im Kern $C_6H_5NH_2$; CH_4 B. 1. C_6H_6; NH_2CH_3. Hydrierung im Kern 180° $C_6H_5NH_2$; $CH_2 =$ → CH_4; C; 250°. In Abwesenheit von Wasserstoff
Methyltoluidin . . .	$CH_3-C_6H_4-NH-CH_3$	C, N 12 C, C 16	A. 1. { $CH_3C_6H_4NH_2$; CH_4 / $CH_3-C_6H_5$; NH_2-CH_3 } 2. $CH_3-C_6H_5$; NH_3; CH_4 B. 1. Der grösste Teil: $CH_3-C_6H_4-NH_2$; CH_4 300°—330° [1]
Dimethyltoluidin .	$CH_3-C_6H_4-N(CH_3)-CH_3$	C, N 12 C, C 16	A. 1. $CH_3-C_6H_4-NH-CH_3$; CH_4; $CH_3-C_6H_5$; $NH(CH_3)_2$ $CH_3C_6H_4NH_2$; CH_4; $CH_3-C_6H_5$; NH_2CH_3; CH_4 B. $CH_3-C_6H_4-NH-CH_3$; CH_4; $CH_3-C_6H_5$; NH_3; CH_4 $CH_3-C_6H_4-NH_2$; CH_4 [2]
Äthylanilin.	$C_6H_5-NH-C_2H_5$	C, N 12 C, C 16	Dem Methylanilin analog
Diphenylamin . . .	$C_6H_5-NH-C_6H_5$	C, N 12 C, C 16	A. 1. $C_6H_5NH_2$; C_6H_6; 2. C_6H_6; NH_3. Hydrierung im Kern B. 1. { $C_6H_5NH_2$; C_6H_6 / $C_6H_{12}NH_2$; C_6H_{12} } 200° 2. C_6H_6; NH_3. Hydrierung im Kern 250°
Benzylamin	$C_6H_5-CH_2-NH_2$	C, N 12 C, C 16	A. 1. $C_6H_5CH_3$; NH_3 B. 1. $C_6H_5CH_3$; NH_3. Sogar unter 100° und mit einem vergifteten Katalysator
Äthylamin	$CH_3-CH_2-NH_2$	C, N 12 C, C 16	A. 1. CH_3CH_3; NH_3 B. 1. CH_3CH_3; NH_3 [3]

Amylamin . . .	CH_3 CH_3 $>CH-CH_2-CH_2-NH_2$	C, N 12 C, C 16	A. 1. $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_3$; NH_3 B. 1. $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_3$; NH_3 300°	
Chinolin	N		B. $-CH_3$ NH	4)
Carbazol	NH	C, N 12 C, C 16	B. $-CH_3$ $-CH_3$ NH	4)
Acridin	N		B. $-CH_3$ $-CH_3$ N	4)
Indol	NH		B. $-CH_3$ $-NH_2$; CH_4	4)
Nitrile der aliphatischen Reihe. Blausäure Äthannitril Propannitril Methyl-2-pentannitril	$R-C\equiv N$	C, N 12 C, C 16	A. Anfänglich Hydrierung. 1. $R-CH_3$; NH_3 B. Hydrierung. 1. $R-CH_3$; NH_3	5)

1) 6% NH Indol. 2) 24% N—CH_3

3) Komplikation der Reaktionen: Bildung von sekundären und tertiären Aminen und deren Dehydrierung zu Nitrilen.

4) Ausnahme aus der Regel: Es wird die Bindung $C-C$ und nicht $C-N$ zerrissen.

5) Komplikation: Bildung von sekundären und tertiären Aminen mit Ammoniakentwicklung.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Stoff	Formel	π	A. Die zu erwartenden Reaktionsprodukte in der Reihenfolge der Bildungswahrscheinlichkeit B. Die beobachteten Reaktionsprodukte.	
Nitrile der aromatischen Reihe. Benzonitril *p*-Tolunitril Äthylendicyan				
Phenylhydrazin	$C_6H_5-NH-NH_2$	N, N 9 C, N 12 C, C 16	A. 1. $C_6H_5-NH_2$; NH_3; 2. C_6H_6; NH_3 B. 1. $C_6H_5-NH_2$; NH_3; 2. C_6H_6; NH_3	[1]
Azobenzol	$C_6H_5-N=N-C_6H_5$	N, N 9 C, N 12	A. 1. $C_6H_5-NH_2$ B. 1. $C_6H_5-NH_2$	
Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen.				
Benzylalkohol	$C_6H_5-CH_2-OH$	C, O 8 C, C 16	A. 1. $C_6H_5-CH_3$; H_2O B. 1. $C_6H_5-CH_3$; H_2O 350°—400°	
Phenyläthylalkohol. . . .	$C_6H_6-CH_2-OH$	C, O 8 C, C 16	A. 1. $C_6H_5-C_2H_5$; H_2O B. 1. $C_6H_5-C_2H_5$; H_2O	
Benzhydrol	$C_6H_5-CHOH-C_6H_5$	C, O 8 C, C 16	A. 1. $(C_6H_5)CH_2$; H_2O B. 1. $(C_6H_5)CH_2$; H_2O	[2]
Phenylparakresylcarbinol	$C_6H_5-CHOH-C_6H_4CH_3$	C, O 8 C, C 16	A. 1. $C_6H_5-CH_2-C_6H_4CH_3$; H_2O B. 1. $C_6H_5-CH_2-C_6H_4CH_3$; H_2O	
Triphenylcarbinol	$(C_6H_5)_3COH$	C, O 8 C, C 16	A. 1. $(C_6H_5)_3CH$; H_2O B. 1. $(C_6H_5)_3CH$; H_2O	
Methophenyldimethylcarbinol	CH_3		A. 1. $(CH_3C_6H_4)CH(CH_3)_2$; H_2O B. 1. $(CH_3C_6H_4)CH(CH_3)_2$; H_2O	[3]

Triphenylcarbinol	$(C_6H_5)_3COH$	C, O 8 C, C 16	A. 1. $(C_6H_5)_3CH$; H_2O B. 1. $(C_6H_5)_3CH$; H_2O	
Methophenyldimethylcarbinol	CH_3–C_6H_4–$C(CH_3)_2OH$ (CH_3 / ⬡ / CH_3-C-CH_3 / OH)		A. 1. $(CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$; H_2O B. 1. $(CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$; H_2O	[3]
Furfurolalkohol	Furanring–CH_2OH	C, O 8 C, C 16	A. 1. Furanring–CH_3 oder Ringspaltung bei O B. 1. Furanring–CH_3 190°	
Methylfurfurol (aus dem vorherigen gebildet) . .	Furanring–CH_3	C, O 8 C, C 16	A. Nach der Hydrierung 1. $CH_3CH_2CH_2-CHOH-CH_3$ oder $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ B. 1. $CH_3CH_2CH_2-CHOH-CH_3$	

[1]) Komplikation: Bildung von sekundären und tertiären Aminen mit Ammoniakentwicklung.

[2]) Als Nebenprodukt C_6H_6 und CO in kleinen Mengen.

[3]) Nach SABATIER ist man zu denken berechtigt, dass in erster Linie eine Dehydrierung mit Bildung eines Äthylenkohlenwasserstoffs stattfindet, welcher nachher mit Wasserstoffüberschuss hydriert wird:

$$CH_3-C_6H_4-C(OH)(CH_3)-CH_3 \longrightarrow CH_3-C_6H_4-C(CH_3)=CH_2 \longrightarrow CH_3-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_3$$

Cymol — Menthan

Somit wäre dieser Mechanismus komplizierter als eine einfache Abspaltung, die an dieser Stelle angenommen wird. Allein vom Standpunkte der Multipletthypothese sind beide Mechanismen sehr ähnlich:

$$\begin{array}{cc} HC\cdot CH_2 & HC^{\cdot(H)}-CH_2 \\ +\;\;+ & +\;\;\;\;| \\ HO\cdot H & HO_{\cdot(H)}\;\;H \end{array}$$

Dehydrierung — Spaltung

Die aktiven Zentren sind nur etwas verschoben. Bei Mangel an Wasserstoff muss das linke Schema, bei seinem Überschuss — das rechte — zur Geltung kommen.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Stoff	Formel	n	A. Die zu erwartenden Reaktionsprodukte in der Reihenfolge der Bildungswahrscheinlichkeit B. Die beobachteten Reaktionsprodukte
Aromatische Aldehyde u. Ketone[1].			
Benzylal	$C_6H_5-C\langle^{H}_{O}$	C, O 8 C, C 16	A. 1. $C_6H_5-CH_3$; H_2O B. 1. $C_6H_5-CH_3$; H_2O 210°–235°
Acetophenon	$C_6H_5-CO-CH_3$		
p-Krezylmethylketon	$CH_3-C_6H_4-CO-CH_3$		
p-Butylacetophenon	$(CH_3)_3C-C_6H_4-CO-CH_3$		
Benzylpropanon	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-CH_3$	C, O 8	
Benzophenon	$C_6H_5-CO-C_6H_5$	C, C 16	
Desoxibenzoin	$C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$		
Dibenzylketon	$(C_6H_5CH_2)_2CO$		
Diphenyl-1, 3-propanon	$C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-C_6H_5$		
α- u. β-Acetylnaphthalin und Butirylnaphthaline	$C_{10}H_7-CO.CH_3$ (Naphthalinring)		A. 1. $R_1-CH_2-R_2$; H_2O
Hexahydranthron	$C_6H_{10}\langle^{CH_2}_{CO}\rangle C_6H_4$	C, O 8 C, C 16	B. 1. $R_1-CH_2-R_2$; H_2O Um die Hydrierung des Kerns zu vermeiden, arbeitet man bei 250°–300°
Benzyl	$C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$		
Benzoin	$C_6H_5-CHOH-COC_6H_5$		
Phenyl-1-butandion-1, 3	$C_6H_5-CO-CH_2CO-CH_3$		
Methylcyclopentanon	$O=C_5H_7-CH_3$ (Ring)		
Dihydrocamphoron	$CH_3-CH-CH_3$, $O=$ Ring $-CH_3$		

[illegible] basischen Säuren. Bernsteinsäureanhydrid .	$H_3C-C(=O)-O-C(=O)-CH_2$ (ring)	C, O 8 C, C 16	A. 1. $H_2C-CH_2 \cdot H_2C-CO > O$; H_2O oder $O=CH-CH_2CH_2COOH$ B. 1. $H_2C-CH_2 \cdot H_2C-CO > O$; H_2O
o-Phthalsäureanhydrid . .	$C_6H_4<^{C=O}_{C=O}>O$		A. 1. $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>O$; H_2O; 2. $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>O$; H_2O Oder könnte die Bindung im Anhydridringe gesprengt werden B. 1. $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>O$; H_2O; 2. $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>O$; H_2O
Camphorsäureanhydrid. .	$C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>O$		A. 1. $C_8H_{14}<^{CH_2}_{CO}>O$; H_2O B. 1. $C_8H_{14}<^{CH_2}_{CO}>O$; H_2O
Phenol	C_6H_5-OH	C, O 8 C, C 16	A. 1. C_6H_6; H_2O; 2. CH_4 B. 1. C_6H_6; H_2O; 2. CH_4 250°—300° Höher
Krezole	$CH_3-C_6H_4-OH$		A. 1. $C_6H_5-CH_3$; H_2O; 2. CH_4 B. 1. $C_6H_5-CH_3$; H_2O; 2. CH_4 [2]

[1] Aliphatische Aldehyde spalten sich unter CO-Entwicklung nach der Gleichung $RCOH = RH + CO$; Säuren spalten sich mit CO_2-Entwicklung nach der Gleichung $RCO_2H = RH + CO_2$, obwohl auch hier die primäre Reaktion die Abspaltung von CO ist (PIERCE und OTT, J. physic. Chem. **31**, 103. 1927). Analog verhalten sich viele Verbindungen, die die Carbonylgruppe enthalten: einige Diketone, Ester usw. Da in diesen Fällen keine Hydrierung stattfindet, betrachten wir diese Reaktionen an dieser Stelle nicht.

[2] Das Hydroxyl ist mit dem Ring weniger fest gebunden als das Methyl.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Stoff	Formel	π	A. Die zu erwartenden Reaktionsprodukte in der Reihenfolge der Bildungswahrscheinlichkeit B. Die beobachteten Reaktionsprodukte.
Xylenole[1]	$(CH_3)_2C_6H_3-OH$		A. 1. $C_6H_4(CH_3)_2$; H_2O; 2. CH_4 B. 1. $C_6H_4(CH_3)_2$; H_2O; 2. CH_4
Hydrochinon Resorcin Brenzkatechin	$C_6H_4(OH)_2$	C, O 8 C, C 16	A. 1. C_6H_5-OH; H_2O; 2. C_6H_6; H_2O; 3. CH_4 B. 1. C_6H_5-OH; H_2O; 2. C_6H_6; H_2O; 3. CH_4
Chinone			Werden zu Phenolen hydriert und geben dieselben Resultate wie oben angeführt
Äther.			
Anisol	$C_6H_5-O-CH_3$	C, O 8 C, C 16	A. 1. C_6H_6; $HOCH_3$ und C_6H_5OH; CH_4 B. 1. C_6H_6; $HOCH_3$ und C_6H_5OH; CH_4
Methyläther der Kresole, α-Naphtol u. a.	$CH_3-C_6H_4-O-CH_3$		A. 1. RH; HOR_1 und ROH; HR_1 B. 1. RH; HOR_1 und ROH; HR_1
Phenyloxyd[2]	$C_6H_5-O-C_6H_5$		A. 1. C_6H_5OH; C_6H_6 B. 1. C_6H_5OH; C_6H_6
Äthyläther	$C_2H_5-O-C_2H_5$		A. 1. C_2H_5OH; C_2H_6 B. 1. C_2H_5OH; C_2H_6
Cyclohexanoxyd 1, 2	$\bigcirc\!<^{H}_{O}\!<_{H}$		A. 1. $C_6H_{11}-OH$ B. 1. $C_6H_{11}-OH$
Aliphatische Ketone.			
Cyclohexanon	$\bigcirc\!-O$	C, O 8 C, C 16	A. 1. C_6H_{12}; H_2O Unter vorheriger Hydrierung bis Alkohol. B. 1. C_6H_{12}; H_2O Als Nebenprodukt

Cyclohexanon	⬡=O	C, O 8 C, C 16	A. 1. C_6H_{12}; H_2O Unter vorheriger Hydrierung bis Alkohol. B. 1. C_6H_{12}; H_2O Als Nebenprodukt
[illegible]	[illegible]		[illegible] B. 1. $CH_3-C_6H_{11}$; H_2O Als Nebenprodukt
Cyclopentanon	⬠=O	C, O 8 C, C 16	A. 1. C_5H_{10}; H_2O B. 1. C_5H_{10}; H_2O. Aber der Hauptteil besteht aus einem Kondensationsprodukt ⬠=⬠=O; H_2O [3]
Aceton	$CH_3-CO-CH_3$		B. Kondensation mit Wasserabspaltung [3] $CH_3-CO-CH_2CH(CH_3)_2$ und $(CH_3)_2CH-CH_2-CO-CH_2CH(CH_3)_2$
Andere Ketone mit offener Kette			Analog
Halogenderivate.			
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	C, Cl 4 C, C 16	A. 1. C_6H_6; HCl B. 1. C_6H_6; HCl [4] 270°
Dichlorbenzole	$C_6H_4Cl_2$		A. 1. C_6H_5Cl; HCl; 2. C_6H_6; HCl B. 1. C_6H_5Cl; HCl; 2. C_6H_6; HCl

[1] Die Reaktion ist am ausgesprochensten bei Dimethyl 1, 2-Phenol 4.

[2] Am beständigsten.

[3]
```
          H
          |
       H · O
 H3C   +   +  CH3
   |  C · C <
O=C/  ||  |   CH3
      H2  H
```
Teilweise Reduktion und Wasserabspaltung Das Kondensationsschema ist dem Spaltungsschema analog: die $C-O$-Bindung wird in erster Linie zerrissen.

[4] Es wird von einer Nebenreaktion der Diphenylbildung begleitet:
```
>C · C<
 +   +
 Cl  Cl
 ·   ·
 H + H
```

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Stoff	Formel	π	A. Die zu erwartenden Reaktionsprodukte in der Reihenfolge der Bildungswahrscheinlichkeit. B. Die beobachteten Reaktionsprodukte.
Perchlorbenzol	C_6Cl_6		A. 1. C_6H_5Cl; HCl; 2. $C_6H_2Cl_4$; HCl; 3. $C_6H_3Cl_3$; HCl; 4. $C_6H_4Cl_2$; HCl; 5. C_6H_5Cl; HCl; 6. C_6H_6; HCl B. 1. $C_6H_3Cl_3$; HCl; 2. $C_6H_4Cl_2$; HCl; 3. C_6H_5Cl; HCl; 4. C_6H_6; HCl 270°
Chlortoluole	$C_6H_4(CH_3)Cl$		A. 1. $C_6H_5CH_3$; HCl B. 1. $C_6H_5CH_3$; HCl 270° [1]
Trichlorphenol 2, 4, 6	$C_6H_2Cl_3OH$	C, Cl 4 C, O 8 C, C 16	A. 1. $C_6H_3Cl_2OH$; HCl; 2. C_6H_4ClOH; HCl; 3. C_6H_5OH; HCl; 4. C_6H_6; H_2O B. 1. C_6H_4ClOH; HCl; 2. C_6H_5OH; HCl Herrscht quantitativ vor 270°
Chloraniline	$C_6H_4(Cl)NH_3$	C, Cl 4 C, N 12 C, C 16	A. 1. $C_6H_5NH_2$; HCl B. 1. $C_6H_5NH_2$; HCl 270°
Chlornitrobenzole	$C_6H_4(Cl)NO_2$	C, Cl 4 N, O 6 C, N 12 C, C 16	A. 1. $C_6H_5NO_2$; HCl; 2. $C_6H_5NH_2$; H_2O B. HCl; $C_6H_5NH_2$; H_2O 270°
Monochloressigsäureester	$CH_2Cl-CO-OR$		A. 1. $CH_3-CO-OR$; HCl B. 1. $CH_3-CO-OR$; HCl
Dichloressigsäureester	$CHCl_2-CO-OR$	C, Cl 4 C, O 0 C, C 16	A. 1. $CH_2Cl-CO-OR$; HCl; 2. $CH_3-CO-OR$; HCl B. 1. $CH_2Cl-CO-OR$; HCl; 2. $CH_3-CO-OR$; HCl. 300°

Monochloressigsäureester	$CH_2Cl-CO-OR$		A. 1. $CH_3-CO-OR$; HCl B. 1. $CH_3-CO-OR$; HCl
Dichloressigsäureester . .	$CHCl_2-CO-OR$	C, Cl 4 C, O 8 C, C 16	A. 1. $CH_2Cl-CO-OR$; HCl; 2. $CH_3-CO-OR$; HCl B. 1. $CH_2Cl-CO-OR$; HCl; 2. $CH_3-CO-OR$; HCl. 300°
Trichloressigsäureester .	$CCl_3-CO-OR$		A. 1. $CHCl_2-CO-OR$; HCl; 2. $CH_2Cl-CO-OR$; HCl 3. $CH_3-CO-OR$; HCl B. 1. $CHCl_2-CO-OR$; HCl; 2. $CH_2Cl-CO-OR$; HCl 3. $CH_3-CO-OR$; HCl
Brombenzol[2]	$Br-C_6H_5$	C, Br 4 C, C 16	A. 1. C_6H_6; HBr B. 1. C_6H_6; HBr 270°
Bromtoluol 1-4	$Br-C_6H_4-CH_3$		A. 1. $C_6H_5-CH_3$; HBr B. 1. $C_6H_5-CH_3$; HBr
Bromanilin	$Br-C_6H_6-NH_2$	C, Br 4 C, N 12 C, C 16	A. 1. $C_6H_5-NH_2$; HBr B. 1. $C_6H_5-NH_2$; HBr
Bromnitrobenzol	$Br-C_6H_4-NO_2$	C, Br 4 N, O 6 C, N 12 C, C 16	A. 1. $C_6H_5-NO_2$; HBr; 2. $C_6H_5-NH_2$; H_2O B. 1. HBr; 2. $C_6H_5-HN_2$; H_2O
Tribromphenol 2, 4, 6 . . .	$Br_3-C_6H_2-OH$	C, Br 4 C, O 8 C, C 16	A. 1. $OH-C_6H_3Br_2$; HBr; 2. $OH-C_6H_4Br$; HBr; 3. C_6H_5-OH; HBr B. 1. $OH-C_6H_3Br_2$; HBr; 2. $OH-C_6H_4Br$; HBr; 3. C_6H_5-OH; HBr
Ester der Monobromessigsäure	$CH_2Br-CO-OR$	C, Br 4 C, O 8 C, C 16	A. 1. $CH_3-CO-OR$; HBr B. 1. $CH_3-CO-OR$; HBr 300°

[1] Das Chlor wird vom Ringe leichter als Methyl abgespalten.

[2] Bromverbindungen reagieren mit beinahe gleicher Leichtigkeit wie die Chlorverbindungen.

Kohlenstoffen zerreissen muss. Dasselbe müsste für die Kohlenstoff-Chlor- und z. B. Kohlenstoff-Stickstoffbindung gelten, von welchen die letztere leichter zu zerreissen wäre usw. Die Erfahrung lehrt, dass dieses der Wirklichkeit nicht entspricht.

Ebenso ist die Annahme nicht gerechtfertigt, dass am leichtesten eine Bindung zwischen Wasserstoff und demjenigen Element entsteht, bei deren Bildung am meisten Energie frei wird. Obwohl diese Annahme, wie es scheinen könnte, im Falle von

$$C—H \text{ (92 kcal)} < N—H \text{ (98 kcal)} < O—H \text{ (120 kcal)}$$

zutrifft, wird sie im Falle der Halogenide, welche kleinere Werte aufweisen, gar nicht erfüllt:

$$H—Cl = 100, \quad H—Br = 85, \quad H—J = 70 \text{ kcal.}$$

Es gibt bekanntlich keinen Parallelismus zwischen der summaren Wärmetönung der Reaktion und der Leichtigkeit ihres Verlaufs. Die betrachteten Reaktionen bieten ein typisches Beispiel zur Illustration dieser Verhältnisse.

Aus allen diesen Tatsachen folgt unmittelbar, dass der Katalysator in irgendeiner Weise selbst an der Reaktion teilnehmen muss.

Beim Suchen in dieser Richtung finden wir, dass ein Parallelismus existiert zwischen der Reihe (Ia) und der Reihe folgender Reaktionen, an denen Nickel teilnimmt:

$$\left.\begin{array}{ll} 1. & NiO + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + H_2O \\ 2. & NiO + 2HBr \rightarrow NiBr_2 + H_2O \\ 3. & Ni_3N_2 + 3H_2O \rightarrow 3NiO + 2H_3N \\ 4. & Ni_2C + 2H_2O \rightarrow 2NiO + H_4C \\ 5. & 3Ni_2C + 4H_3N \rightarrow 2Ni_3N_2 + 3H_4C \end{array}\right\} \quad \text{(II)}$$

Das ist die Reihe, in welcher die mit Nickel verbundenen Elemente durch die mit Wasserstoff verbundenen verdrängt werden. Daraus bekommt man die Reihe:

$$Cl, Br > O > N > C, \qquad \text{(IIa)}$$

die der Reihe (Ia) analog ist.

In der Serie der Gleichungen (II) kann man die Richtung der Reaktion (I) thermochemisch feststellen. Die Bildungswärmen (aus Molekülen) sind: $NiO = 58$, $HCl = 22$, $NiCl_2 = 74$, $H_2O = 58$ kcal[1]). Auf der linken Seite haben wir 102 kcal, auf der rechten 132 kcal,

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl. 1923 und Erg.-Bd. 1927.

d. h. 30 kcal mehr, als auf der linken. Auch die Reaktion 2 wird im angegebenen Sinne verlaufen, wenn die Bildungswärme von $2HBr$ ($=2\cdot 8{\cdot}5$ kcal) kleiner, als die Bildungswärme von $NiBr_2$ ist, was zweifellos richtig ist, da diese letzte ungefähr 62 kcal beträgt (der Wert für $CoBr_2$ ist 64 kcal). Auch ist es wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Wasser auf das unbeständige Nickelnitrid (bzw. -carbid) Nickeloxyd entsteht; damit ist die Richtung der Reaktionen 3 und 4 sichergestellt. Nur die Reaktion 5 kann aus Mangel an genauen Werten einige Zweifel erwecken; doch ist sie in Analogie mit den vorigen geschrieben.

Trotzdem kann unmittelbar der gefundene Zusammenhang für die Erklärung der Zerfallreaktionen bei der Hydrierung kaum etwas geben; hier fehlt noch ein Glied in der Überlegung, dass wir in der folgenden Beziehung finden werden.

Zusammenhang zwischen der Festigkeit der Bindung von Elementen mit Wasserstoff und mit Kohlenstoff. Umformung der Ausdrücke (II).

Vergleicht man die Festigkeit der Einzelbindung zwischen irgendeinem der betrachteten Elemente mit Wasserstoff und desselben Elements mit Kohlenstoff, so ist zu ersehen, dass mit Vergrösserung des einen Wertes auch der andere wächst. Im Falle der Bindung mit dem aliphatischen Kohlenstoffatom erhält die Beziehung die einfache Form:

$$(C_{al}-E) = (H-E) - 26 \text{ kcal.} \tag{III}$$

E	$H-E$	$C-E$ gef.	$C-E$ ber.
J	70	44	44
Br	85	59	59
C	92	71	66
N	98	70	72
Cl	100	73	74
O	120	92	94
F	153	125	127

Aus diesem Grunde können die oben angegebenen Reaktionen umgeformt werden in (IV); dabei sollen die Prozesse jedesmal von links nach rechts verlaufen, das ist ebenso wie in den Gleichungen (II). Diese Schlussfolgerung wird klarer sein, wenn wir jetzt jedesmal eine Einzelbindung betrachten. Bei Einführung der Energiewerte (III) ist dann jede Gleichung (II) mit einem stöchiometrischen Faktor zu divi-

dieren, wodurch der Sinn der energetischen Ungleichheit der rechten und linken Seite offenbar nicht gestört wird.

	1.	$\widehat{Ni-O}$	$+ Cl-C \leqslant \rightarrow$	$\widehat{Ni-Cl}$	$+ \widehat{O-C} \leqslant + 15$ kcal	(IV)
Aliph. *C*-Atom		70	73	66	92	
Arom. *C*-Atom		70	96	66	109	
	2.	$\widehat{Ni-O}$	$+ Br-C \leqslant \rightarrow$	$\widehat{Ni-Br}$	$+ \widehat{O-C} \leqslant + 17$ kcal	
		70	59	54	92	
	3.	$\widehat{Ni-N}$	$+ \widehat{O-C} < \rightarrow$	$\widehat{Ni-O}$	$+ \widehat{N-C} < + 8$ kcal	
		40	92	70	70	
	4.	$\widehat{Ni-C} <$	$+ \widehat{N-C} < \rightarrow$	$\widehat{Ni-N} <$	$+ \geqslant C-C \leqslant$	

Unter den Gleichungen sind die Energiewerte der Bindungen[1]) angeführt. Wir sehen, dass die Reaktionen wirklich von links nach rechts verlaufen müssen. Das Gesagte muss auch bei der letzten Gleichung Anwendung finden, insoweit unsere vorigen Überlegungen richtig sind.

---

[1]) Bei der Berechnung der Energiewerte der Bindungen gingen wir von folgenden Grössen aus: Bildungswärmen (aus Molekülen): $NiO = 58$, $NiCl_2 = 74$, $NiBr_2 = 62$ kcal; Dissoziationswärmen von Molekülen in Atomen: $O_2 = 162$, $Cl_2 = 58$, $Br_2 = 46$, $H_2 = 100$ kcal. Den Wert der Einzelbindung $\widehat{Ni-O}$ kann man auf zwei unabhängigen Wegen finden: 1. $Ni + {}^1/_2\, O_2 = Ni + 58$; ${}^1/_2\, O_2 = O - 81$; $Ni + O = Ni = O + 139$; pro Einzelbindung $\frac{139}{2} = 69 \cdot 5$ kcal. 2. Aus der Bildungswärme von $Ni(OH)_2$ aus Atomen, bei der Bedingung, dass $2\,(\diagdown O-H) = 240$ kcal. $Ni + {}^1/_2\, O_2 + H_2O = Ni(OH)_2 + 61$. Aus diesen Gründen: $Ni + 2\,(\diagdown O-H) = Ni(OH)_2 + 146$ kcal. Daraus ist der Energiewert der Bindung $\widehat{Ni-O}$ gleich $\frac{146}{2} = 73$ kcal. Beide Berechnungsarten liefern praktisch ganz übereinstimmende Resultate. Den Wert für $\widehat{Ni-N}$ können wir auf Grund der Zersetzungsreaktion des unbeständigen Nickelnitrids unter Einwirkung des Wassers abschätzen. Die Zersetzung muss von selbst in der Kälte verlaufen, und man kann sie schematisch folgendermassen darstellen:

$$\widehat{Ni-N} + \diagup O-H \rightarrow \widehat{Ni-O} + \diagup N-H$$
$$\qquad\qquad 120 \qquad\quad 70 \qquad\quad 98$$

Sollte die Reaktion ohne Wärmeeffekt verlaufen, so wäre daraus für die Nickelstickstoffbindung 48 kcal zu ermitteln. Aus dem Elementarcharakter der betrachteten Reaktion folgt, dass die Reaktion exotherm und folglich der gesuchte Wert kleiner als 48 kcal sein muss. Wir nehmen als Orientierungswert $\widehat{N-Ni} = 40$ kcal an.

Besprechung der Ergebnisse. Anwendung der Multipletthypothese.

Die oben gefundene empirische Regel einerseits und die Gleichungen (IV) andererseits stellen ein allgemeines experimentelles Ergebnis dar. Das Vorhandensein eines Zusammenhangs zwischen ihnen ist zweifellos.

Zur Aufklärung des theoretischen Sinnes dieser Gesetzmässigkeiten werden wir die Multipletthypothese, die in einer vorigen Mitteilung (loc. cit.) aufgestellt wurde, heranziehen:

Schema I	Schema II	
$>A \mp B<$	$>A + B<$	A und B:
$(Ni)\ \cdot \quad \cdot\ (Ni)$	$(Ni)\ \cdot \quad \cdot\ (Ni)$	I. Schema: C, N, O
$H + H$	$H + H$	II. Schema: C, N, O, Br, Cl

Von diesem Standpunkt aus besteht die Rolle des Katalysators — Nickel — darin, dass es auf dessen Oberfläche Paare von aktiven Nickelatomen, oder anders, aktiven Punkten (Dublette) gibt, unter deren Einfluss die Bindungen zwischen denjenigen Atomen im Molekül zerreissen[1]), welche an verschiedene aktive Punkte angezogen werden, und neue Bindungen zwischen den Atomen entstehen, die unmittelbar an einen und denselben aktiven Punkt sich anschliessen. Es besteht eine volle Analogie zwischen der Hydrierung einer ungesättigten Bindung nach dem Schema I und der Hydrierung, die von einem Zerfall begleitet wird, nach Schema II. Man muss darauf hinweisen, dass unser Ziel bei der Aufstellung der Multipletthypothese der Aufbau eines Modells der heterogenen Katalyse war, und dass wir deswegen auf die energetische Seite der Frage nicht eingegangen waren. Aber die Multipletthypothese kann auch nützlich sein bei der Betrachtung von energetischen Beziehungen unter Annahme einer gewissen speziellen Bedingung. Als solche wird sich im folgenden die Bestimmung der am stärksten endothermen Reaktionsstufe erweisen.

Wir wollen nun den ganzen Vorgang nach Schema II in den einzelnen Stadien (Reaktionsstufen) verfolgen. Wir gehen dabei von dem Falle aus, dass das Molekül bereits auf einem Dublett in solcher Lage, wie es auf dem Schema gezeigt ist, adsorbiert ist.

1. Bezeichnen wir die Arbeit, welche zum Zerreissen der Bindung $>A—B<$ ausserhalb des Katalysators erforderlich ist, durch Q_{AB}, die Bildungsenergie von $\widehat{Ni}—A$ durch Q_{ANi} für das linke Nickelatom

[1]) Auf dem Schema sind diese Bindungen durchgestrichen.

des Schemas, und dementsprechend Q_{BNi} für das rechte. Dann ist die Arbeit E, die man braucht, um die Bindung $>A—B<$ in einem auf dem Katalysator sich befindenden Molekül zu zerreissen, kleiner als diejenige ausserhalb des Katalysators, und zwar um den Betrag, der der Anziehungsarbeit einer Atomgruppe $>A—$ und $—B<$ an jedem Atom des Dubletts einzeln entspricht, d. h.:

$$E_{AB} = +Q_{ANi} - Q_{AB} + Q_{BNi}. \qquad \text{(V)}$$

Dieses ist das erste Stadium (Energieverbrauch), welches das Molekül beim Zerfall auf dem Katalysator durchmachen muss.

2. Ein ganz analoges Stadium muss auch das Wasserstoffmolekül durchlaufen. Da der Wasserstoff in allen von uns betrachteten Reaktionen teilnimmt, wird das energetische Glied, welches durch diese Stufe bedingt ist, überall das gleiche sein. Ausserdem zeigen die Experimentalergebnisse von Taylor und Kistiakowsky, dass

$$E_{HH} = 2Q_{HNi} - Q_{HH} \approx O, \qquad \text{(VI)}$$

weshalb wir im folgenden dieses Stadium nicht in Betracht ziehen werden.

3. Im nächsten Stadium finden zwei Prozesse statt und dies sind die Reaktionen der Verbindung von $>A—$ mit $H—$, sowie von $>B—$ mit $H—$. Die energetische Bilanz dieser Stufe wird durch die Summe folgender Grössen dargestellt:

$$\left.\begin{array}{l} -Q_{ANi} + Q_{AH} - Q_{HNi} \\ + \\ -Q_{BNi} + Q_{BH} - Q_{HNi} \end{array}\right\} \qquad \text{(VII)}$$

Die Wirkung des Wasserstoffs zeigt sich namentlich in diesem Stadium. Nur dessen Anwesenheit bedingt das Erscheinen von positiven Gliedern Q_{AH} und Q_{BH} in dem Ausdruck (VII). Deshalb ist der Ausdruck (VII) gewöhnlich positiv (wovon man sich leicht durch Einsetzen der weiter angeführten Werte überzeugen kann). Das ist die Reaktionsstufe, die den höchsten exothermen Wert aufweist. Als deren Resultat entstehen die Reaktionsprodukte und von neuem das freie Nickel. Wäre kein Wasserstoff anwesend, so wären auch keine positiven Glieder Q_{AH} und Q_{BH} vorhanden, und die Reaktion würde in der vorigen Reaktionsstufe stehen geblieben sein, oder wenn die ursprünglichen Molekülteile sich wieder rekombiniert hätten, hätten sich die Moleküle von der Oberfläche ohne jegliche Veränderung verflüchtigt.

Uns interessiert dabei die Reaktionsstufe mit dem grössten endothermen Wert, welche nach den Überlegungen von POLANYI[1]) und von KOBOSEW[2]) den ganzen Vorgang der chemischen Reaktion bremst. Als solche erscheint in unserem Falle die erste Stufe. Es ist zu deren Überschreitung eine Wärmezufuhr von aussen nötig, welche durch die Grösse E der Gleichung (V) charakterisiert wird; deshalb muss für das Zustandekommen einer gegebenen Reaktion der konkrete Wert von E von ausschlaggebender Bedeutung sein.

Als Ursache der katalytischen Wirkung erscheint hier das Herabsetzen der ursprünglichen Bindungsfestigkeit auf dem Katalysator, wie es die Gleichungen (V) und (VI) zeigen.

Folglich muss man, wenn man die Leichtigkeit der Sprengung verschiedener Bindungen untereinander zu vergleichen wünscht, für jede Bindung den Wert des Ausdrucks (V), das ist die Grösse E_{AB}, finden; am leichtesten müssen sich die Bindungen, deren E-Wert der grösste ist, trennen. Wir setzen nun anstatt der allgemeinen Bezeichnungen A und B die Werte von bestimmten Atomen und die entsprechenden Energiewerte der Bindungen in die Gleichung ein. Die Werte für Q_{AB} entnehmen wir FAJANS[3]), die übrigen Werte sind die gleichen wie die oben angeführten (es muss ausdrücklich betont werden, dass sie auf einem von der Katalyse unabhängigen Wege gefunden sind): $Ni—Cl = 66$, $Ni—Br = 54$, $Ni—O = 70$, $Ni—H = 50$[4]), $Ni—N = 40$ kcal. Der einzige Wert, den wir auf Grund der Ergebnisse der Katalyse und der an dieser Stelle dargelegten Vorstellungen einführen, ist $Ni—C = 15$ kcal[5]).

---

[1]) POLANYI, Z. Elektrochem. **27**, 142. 1921. [2]) KOBOSEW, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1929 (im Druck). [3]) GRIMM, loc. cit. [4]) Aus Gleichung (VI).
[5]) Aus der Tatsache, dass bei der katalytischen Hydrierung aus einem substituierten Hydrazin ein Amin entsteht, bekommen wir einen Hinweis darauf, dass die $N—N$-Bindung leichter als die $C—N$-Bindung zerrissen wird, oder $E_{NN} > E_{CN}$. Für beide Bindungen finden wir den E-Wert:

$$E_{NN} = Q_{NNi} - Q_{NN} + Q_{NNi}$$
$$E_{CN} = Q_{CNi} - Q_{CN} + Q_{NNi}$$

Zur Erfüllung der Bedingung $E_{NN} > E_{CN}$ ist die Bedingung

$$Q_{NNi} - Q_{CNi} > Q_{NN} - Q_{CN}$$

nötig. Da $Q_{NN} - Q_{CN} = 88 - 70 = 18$ kcal ist, so muss der Wert der Grösse Q_{CN} sicherlich kleiner als 22 kcal sein. Wir nehmen ihn annähernd gleich 15 kcal an. Diesen aus einer Reaktion gefundenen Wert gebrauchen wir dann in allen anderen Reaktionen.

Wir wollen ein Beispiel für die Berechnung von E_{AB} anführen. Es möge die Leichtigkeit des Zerreissens der Bindungen Kohlenstoff-Sauerstoff und Kohlenstoff-Stickstoff miteinander verglichen werden:

$$\left.\begin{aligned} &1.\ A = C;\ B = O;\ E_{CO} = Q_{ANi} - Q_{AB} + Q_{BNi} \\ &\qquad = Q_{CNi} - Q_{CO} + Q_{ONi} = 15 - 92 + 70 = -7 \text{ kcal} \\ &2.\ A = C;\ B = N;\ E_{CN} = Q_{ANi} - Q_{AB} + Q_{BNi} \\ &\qquad = Q_{CNi} - Q_{CN} + Q_{NNi} = 15 - 70 + 40 = -15 \text{ kcal} \end{aligned}\right\} \quad \text{(V a)}$$

Folglich muss die Bindung $\geqslant C—O—$ leichter als die Bindung $\geqslant C—N<$ zerrissen werden.

In der Tabelle 2 sind im oberen Teile Schemata des Zerreissens verschiedener Bindungen angeführt. Daneben sind für jede Bindung die E-Werte und die π-Produkte der empirischen Regel angegeben.

Tabelle 2.

$\pi =$ 16 $E = -41$ $C + C$ · · $H + H$	12 -15 $C + N$ · · $H + H$	9 -8 $N + N$ · · $H + H$	8 -7 $C + O$ · · $H + H$	4 $+8$ $C + Br$ · · $H + H$	4 $+8$ $C + Cl$ · · $H + H$	6 $+28$ $N + O$ · · $H + O$

$E = -24$ $C \mp C$ · · $H + H$	-54 $C \dot{-} C$ + + $H \cdot H$	-34 $C \dot{-} C$ + + $H \cdot OH$	-27 $C \dot{-} O$ + + $H \cdot H$	-35 $C \dot{-} N$ + + $H \cdot H$	$\frac{16}{2} = 8$ $—C \cdot C—$ + + Cl Cl · · $H + H$	$-\frac{23}{2} = -11{\cdot}5$ $C + N$ · · $N + N$

Aus den durchgeführten Berechnungen lässt sich der Schluss ziehen, dass die Reihenfolge, die auf Grund der energetischen Berechnung aufgestellt wurde, mit der Reihenfolge, welche von der empirischen Regel gefordert wird, zusammenfällt[1]), was aus dem oberen Teile der Tabelle 2 zu ersehen ist. Beim Vergleich der Leichtigkeit, mit der zwei beliebige Bindungen zerreissen, ersehen wir, dass diejenige Bindung am leichtesten zerrissen wird, bei welcher E am grössten oder π am kleinsten ist (die einzige Unregelmässigkeit ist

[1]) In der Tabelle 2 sind Bindungen mit aliphathischem Kohlenstoffatom bei der Berechnung genommen. Der Q_{CNi}-Wert des aromatischen Kohlenstoffs muss um etwa 15 kcal grösser als Q_{CNi} des aliphatischen sein, um in der Tabelle 2 passende E-Werte zu liefern. Diese Annahme scheint sehr plausibel zu sein, da die Energien der Bindungen mit aromatischem Kohlenstoff immer grössere Werte aufweisen, als die mit aliphatischem: z. B. $C_{al} — O = 92$, $C_{ar} — O = 109$; $C_{al} — N = 70$, $C_{ar} — N = 85$ kcal usw.

bei den Bindungen $N—O$ und $C—Cl$ zu beobachten, wo kein Parallelismus besteht; doch hat das Experiment in diesem Falle noch nicht zwischen der Richtigkeit der Forderung des π-Minimums und des E-Maximums zu entscheiden erlaubt (vgl. Chlornitrobenzol, Tabelle 1).

Ferner zeigt eine einfache Überlegung, dass die Übereinstimmung der Daten von Tabelle 2 mit den Ergebnissen des Experiments nur auf Grund von Gleichungen (IV) möglich ist. Zur Veranschaulichung wollen wir das bereits betrachtete Beispiel (Va) anführen. Die Bedingung $E_{CO} > E_{CN}$ wird nur bei der Bedingung

$$(Q_{ONi} + Q_{CN}) > (Q_{NNi} + Q_{CO})$$

erfüllt, da das Glied Q_{CNi} in beiden Gleichungen ein und dasselbe bleibt und deshalb aus der Ungleichung (Vb) herausfällt. Die Ungleichung (Vb) ist aber nichts anderes, als der Ausdruck 3 aus der Serie (IV). Die gleiche Überlegung ist auch in den anderen Fällen gültig.

Das Glied Q_{CN}, oder im allgemeinen Q_{ANi}, wird nicht reduziert in Fällen, wo in beiden zu vergleichenden Reaktionen ganz verschiedene Atome teilnehmen, und hat zusammen mit Q_{BNi} eine bestimmende Bedeutung. Da das Experiment diese Berechnungen in weitem Masse bestätigt, ist das Auftreten der Arbeit der Anziehung von zwei Nickelatomen gegenüber den Atomen A und B ein Beweis für die Brauchbarkeit der Multipletthypothese.

Es muss noch auf einen Umstand hingewiesen werden, mit welchem man rechnen muss, damit die Daten der Tabelle 2 mit der empirischen Regel übereinstimmen. Die empirische Regel zieht die Zahl der Bindungen, die vor dem Zerreissen die gegebenen Atome miteinander verbinden, nicht in Betracht. Dem Anschein nach ist die vorhergehende Hydrierung der ungesättigten Bindungen nach dem Schema I nötig, um den Zerfall nach Schema II zu verwirklichen (siehe S. 187). Im Falle der Kohlenstoffbindungen ist diese Annahme durch Berechnung gerechtfertigt: für die Hydrierung der Kohlenstoffdoppelbindung berechnet sich $E = -24$ **kcal**, für die Spaltung der Kohlenstoffeinzelbindung $E = -41$ **kcal** (vgl. Tabelle 2). Zum gleichen Schluss gelangt auch Orloff[1]) aus seinen rein experimentellen Beobachtungen.

[1]) Orloff, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **60**, 1448. 1928. „Am Beispiel von Phenanthren habe ich gezeigt, dass bei einem kondensierten Ringsystem (in Gegenwart eines Katalysators, A. B.) einer pyrogenen Dissoziation unter Wasserstoffdruck eine echte Hydrierung vorangeht, welcher der Zerfall des Moleküls folgt."

Es ist von Interesse, dass die beschriebene Berechnungsart die relative Leichtigkeit des Verlaufs verschiedener katalytischer Prozesse auch ausser den Fällen, für welche sie speziell abgeleitet war, in Übereinstimmung mit dem Experiment anzugeben vermag. Besonders bemerkenswert ist, dass dabei keine neuen Zahlenwerte einzuführen sind. Die Ergebnisse der Berechnung sind in dem unteren Teile der Tabelle 2 angeführt.

So finden wir, dass ein Alkohol ($E = -27$) leichter als ein Kohlenwasserstoff ($E = -54$) zu dehydrieren ist. Alkohol wird auf Nickel leichter dehydriert ($E = -27$) als dehydratisiert ($E = -34$).

Die Dehydrierung eines Amins (z. B. Piperidin, $E = -35$) muss sich leichter vollziehen, als die Dehydrierung eines Kohlenwasserstoffs (z. B. Cyclohexan, $E = -54$) und auch der Zerfall des ersten ($E = -15$) muss leichter gehen, als der des zweiten ($E = -40$); aus diesen Zahlen ist auch zu erwarten, dass in Gegenwart von Nickel der Zerfall über die Dehydrierung vorherrschen muss.

Ferner sehen wir, dass die Hydrierung einer Äthylenbindung ($E = -24$) bei niedrigerer Temperatur stattfinden muss, als die Dehydrogenisation eines zur Dehydrogenisation fähigen Kohlenwasserstoffs ($E = -54$), und das gleiche ist auch auf anderen mehrfachen Bindungen anwendbar.

Wesentlich ist es, dass im Falle einer reversiblen Reaktion die Wärmetönung U in der Tat gleich der Differenz der Werte der Gegenreaktion und der direkten Reaktion ist, d. h. dass das Gleichgewicht in Gegenwart eines Katalysators nicht verschoben wird und die Forderungen der Thermodynamik erfüllt werden. Das wollen wir an dem Beispiel der zwei ersten Reaktionen der unteren Zeile der Tabelle 2 zeigen:

Für die erste Reaktion (Hydrierung) $E_1 = +2Q_{CNi} - Q_{CC'} + 2Q_{HNi} - Q_{HH}$
Für die zweite Reaktion (Dehydrierung) $E_2 = +2Q_{CNi} - 2Q_{CH} + 2Q_{HNi}$

$$E_2 - E_1 = -2Q_{CH} + Q_{CC'} + Q_{HH}$$

Andererseits $U = -2Q_{CH} + Q_{CC'} + Q_{HH}$
Woraus in der Tat $E_2 - E_1 = U.$

Auch die Kondensationsreaktionen, die, wie wir sahen, die Hydrierung begleiten, finden im allgemeinen System ihren Platz. Für die Bildung von sekundären Aminen berechnet sich der Wert $E = -23$ kcal, wenn als ursprünglicher Körper ein primäres Amin vorliegt. Die gefundene Zahl muss noch durch 2 dividiert werden,

da zwei Moleküle des primären Amins miteinander reagieren, und folglich genügt es, dass jedes von ihnen die Energie von 11·5 kcal trägt. Somit müssen die sekundären Amine ($E = -11 \cdot 5$) sich schwerer bilden als primäre ($E = 28$) (z. B. aus Oximen), aber leichter, als Kohlenwasserstoffe ($E = -15$), und deshalb finden wir sie zunächst nach der Bildung von primären Aminen, aber noch vor der von Kohlenwasserstoffen (vgl. Tabelle 1). Das Entstehen des Diphenyls ($E = \frac{16}{2} = 8$) neben Benzol ($E = 8$) aus Chlorbenzol bei der Hydrierung findet auch seine Interpretation. Und ungeachtet dessen, dass die energetische Wahrscheinlichkeit der Bildung von beiden Verbindungen die gleiche ist, kann man doch erwarten, dass sich mehr Benzol bilden wird, da für seine Entstehung zwei Moleküle sich in einer passenden Weise auf dem Multiplett lagern müssen (Chlorbenzol und Wasserstoff) und für die Entstehung von Diphenyl drei ($2 C_6H_5Cl + H_2$).

Man muss noch auf die Tatsache hinweisen, dass, obwohl in den obigen Überlegungen die Kräfte einer chemischen Bindung zwischen verschiedenen Atomen und den Nickelatomen miteinander verglichen wurden, es dennoch nicht unbedingt notwendig ist, von der chemischen Natur dieser Bindung zu sprechen. Hier ist eine Adsorptionsbindung wahrscheinlicher, aber natürlich nicht eine Kapillaradsorption, sondern eine spezifische, deren Intensität in einem direkten Zusammenhang mit den Kräften der chemischen Bindung derselben Atome stehen muss. So ist sie z. B. für den Sauerstoff in den von uns betrachteten Fällen immer grösser als für Stickstoff. Wie bekannt, ist die Adsorptionsenergie keine scharf definierbare Grösse; für Oberflächenteile von verschiedenem Aktivitätsgrad ist die Adsorptionsenergie verschieden und wahrscheinlich stellt der Wert der chemischen Anlagerung ihre obere Grenze dar. Als katalysierende Dublette können wahrscheinlich nur solche Zentren fungieren, deren Aktivität in bestimmten Grenzen liegt. Durch diese Überlegung werden alle Grössen E, die wir oben gefunden haben, verkleinert, da in Gleichung (V) sich Q_{ANi} und Q_{BNi} verkleinern, und infolgedessen können auch die wenigen positiven E-Werte (z. B. für die C—Cl-Bindung, siehe Tabelle 2), die wir gefunden haben, negativ werden, wie die anderen. Daraus ist es ersichtlich, dass die gefundenen E-Werte keine absolute, sondern nur zum Vergleich dienende Bedeutung haben können, was besonders betont werden muss.

Wir haben die Reaktionsleichtigkeit von Bindungen zwischen verschiedenen Atomen miteinander verglichen. Was die Reihenfolge des Reagierens von Bindungen zwischen Atomen einer Art (z. B. von Kohlenstoff) anbetrifft, so muss sicherlich für die Bestimmung solcher feineren Reaktionen die Affinitätsbeanspruchung in Betracht gezogen werden.

Zusammenfassung.

Auf Grund des Tatsachenmaterials über die Zerfallreaktionen, welche die katalytischen Hydrierungen von organischen Molekülen in Gegenwart von Nickel begleiten, die aus Atomen von sechs verschiedenen Elementen — Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom — zusammengesetzt sein können, ist es gezeigt, dass es eine ganz bestimmte Reihenfolge gibt, in der das Losreissen von verschiedenen Atomgruppen von dem ursprünglichen Molekül stattfindet.

Es wird der Beweis geliefert, dass die Reihenfolge der Zersetzungsleichtigkeit von dem Katalysator abhängt: in erster Linie werden nicht solche Bindungen zerrissen, welche im freien Molekül am wenigsten beständig sind: auf der Katalysatoroberfläche herrschen andere Beständigkeitsbedingungen.

An dem angeführten experimentellen Material wird gezeigt, dass die Leichtigkeit des Losreissens von Atomgruppen von dem Molekül um so grösser ist, je grösser die Affinität der losgerissenen Gruppen zum Katalysator, und um so kleiner, je grösser ihre Affinität zueinander im Molekül ist [Gleichung (V)].

Die Wirkung des Katalysators ist auf das Herabsetzen der Beständigkeit der zu zerreissenden Bindungen zurückzuführen [Gleichungen (V) und (VI)].

Zum Schluss möchte ich meinem hochgeehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. N. D. Zelinsky für sein Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Moskau, Laborat. f. organ. u. analyt. Chem. an d. I. Staatsuniversität.

Über die Rolle der Gefässwände in der photochemischen Reaktion $H_2 + Cl_2$.

Von

A. Trifonoff.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 1. 29.)

Es wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der photochemischen HCl-Bildung von den Dimensionen der zylindrischen Gefässe untersucht. Dabei ergab sich, dass bei niedrigen Drucken (etwa 10 mm Hg) die Quantenausbeute dem Quadrat des Durchmessers des Gefässes proportional ist. Bei der Zunahme des Gemischdruckes wird die Abhängigkeit von den Gefässdimensionen immer schwächer. Auf Grund der Theorie der Kettenentwicklung gelang es, diese Tatsachen zu erklären und auch einige Schlüsse über die Wahrscheinlichkeit der Prozesse $H + Cl_2 = HCl + Cl$ und $Cl + H_2 = HCl + H$ zu ziehen.

Gemäss den Ergebnissen von Marshall[1]) nimmt die Quantenausbeute der Reaktion $H_2 + Cl_2$ bei niedrigen Drucken mit der Verkleinerung des Druckes schnell ab. Herr Prof. N. Semenoff hat mich darauf hingewiesen, dass dieser Effekt wahrscheinlich mit dem Abbruch der Ketten der Reaktion $H + Cl_2 = HCl + Cl$, $Cl + H_2 = HCl + H$ usw. auf den Gefässwänden infolge der Adsorption der H- und Cl-Atome verknüpft ist, und hat mir Ende 1927 vorgeschlagen, den Einfluss der Gefässdimensionen auf diese Reaktion zu untersuchen in Analogie mit dem Einfluss der Gefässdimensionen auf die Reaktion der Oxydation von Phosphor[2]). Im Laufe meiner Arbeit ist eine Reihe von Tatsachen beobachtet worden, die diesen Standpunkt bestätigen.

Polanyi[3]) hat gezeigt, dass die Ausbeute der durch Natriumdampf induzierten Reaktion $H_2 + Cl_2$ um das 30fache vergrössert wird, wenn die Wände des Glasgefässes mit einem Niederschlag von $NaCl$ bedeckt sind. Das Material der Wände hat also einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Ferner weist Polanyi[4]) in einem kurzen Vortrag auf der Diskussion der Faraday Society darauf hin, dass die Verdünnung des Gemisches $H_2 + Cl_2$ mit Stickstoff ebenfalls die Geschwindigkeit der induzierten Reaktion, d. h. die Kettenlänge, vergrössert. Er erklärt diese Tatsache dadurch, dass das inerte Gas

---

[1]) Marshall, J. physic. Chem. **24**, 1453. 1925. [2]) N. Semenoff, Z. Physik **46**, 109. 1927. [3]) Bogdandy und M. Polanyi, Z. physikal. Chem. **33**, 554. 1927. [4]) M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **5**, 24, Part II. 1928.

die Diffusion der Kette zur Wand erschwert und damit auch die Zeit der Kettenentwicklung vergrössert.

Gibson und Hinshelwood[1]) haben bei Untersuchungen über die thermische Vereinigung von $2H_2 + O_2$ gezeigt, dass diese Reaktion, die bei niedrigen Temperaturen heterogen ist, bei Annäherung an die Explosionstemperatur homogen wird; dabei nimmt ihre Geschwindigkeit mit der Vergrösserung der Gefässdimensionen und bei Verdünnung mit inerten Gasen zu. Die genannten Verfasser erklären diese Tatsachen ebenfalls durch den Kettencharakter der Reaktion und den Abbruch der Ketten an den Wänden. Durch Anwendung der Einstein-Smoluchowskischen Diffusionsformel auf seine Beobachtungen an der Reaktion der Phosphorverbrennung und auf die Hinshelwoodschen Ergebnisse, hat Semenoff[2]) gezeigt, dass die Theorie zu Resultaten führt, die mit der Erfahrung quantitativ übereinstimmen.

Trotz aller dieser Tatsachen, welche die Richtigkeit eines solchen Mechanismus überzeugend dartun, scheint der Versuch nicht uninteressant zu sein, einen strengen Beweis für die Wirkung der Gefässdimensionen bei den einfachsten und übersichtlichsten Bedingungen zu geben.

Theoretischer Teil.

Durch Anwendung der Einstein-Smoluchowskischen Formel auf die Ketten im Gemisch $H_2 + Cl_2$ erhält Semenoff[2]) den folgenden Ausdruck für die Anzahl der Elementarreaktionen ν in der Kette von ihrem Ursprung bis zum Abbruch an der Wand:

$$\nu = \frac{6\pi x^2}{4\lambda_0^2}[H_2][Cl_2]. \tag{1}$$

Hier bedeutet x den Abstand zwischen dem Anfangs- und Endpunkt der Kette, $[H_2]$ und $[Cl_2]$ sind die Partialdrucke von H_2 und Cl_2, und λ_0 ist die freie Weglänge bei der Druckeinheit.

Die Formel wird aus der Voraussetzung abgeleitet, dass die Reaktionen $H + Cl_2 = HCl + Cl$ und $Cl + H_2 = HCl + H$ bei jedem Zusammenstoss stattfinden. Nimmt man nun an, dass die Wahrscheinlichkeit dieser Reaktionen kleiner als Eins, und zwar gleich α ist, so ergibt sich eine Formel, die sich von (1) nur durch den Faktor α unterscheidet:

$$\nu = \frac{6\pi x^2}{4\lambda_0^2}\alpha[H_2][Cl_2]. \tag{2}$$

[1]) C. Gibson und C. Hinshelwood, Proc. Royal Soc. London A **119**, 591. 1928.
[2]) N. Semenoff, Z. physikal. Chem. 1928.

Diese Formel gibt die Grösse der Quantenausbeute an unter der Voraussetzung, dass alle Ketten an den Wänden abbrechen werden.

Die Untersuchungen von Chapman und Bodenstein und ihren Schülern haben gezeigt, dass die Quantenausbeute der Konzentration des Sauerstoffs bis zu ganz geringen Konzentrationen umgekehrt proportional bleibt. Daraus folgt, dass bei hohen Drucken von $H_2 + Cl_2$ die Ketten ausschliesslich infolge der Wechselwirkung von Zwischenprodukten mit Sauerstoff gebrochen werden, während die Rolle der Wände sehr klein bleibt. Wir müssen also schliessen, dass bei hohen Drucken die Diffusion der Kettenglieder zur Wand so lange dauert, dass sie sich inzwischen wenigstens einmal im Gefässvolumen mit Sauerstoff treffen wird, und dass sie folglich abbricht, bevor sie die Wand erreicht. Bei der Erniedrigung des Druckes nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit der Kettenglieder zu, die Rolle des Kettenabbruchs an der Wand wird immer wesentlicher und bei genügend kleinem Druck muss die Kettenlänge durch die Formel (2) bestimmt werden.

Meine Aufgabe war es festzustellen, bei welchen Drucken des Gemisches $H_2 + Cl_2$ die Ketten an den Gefässwänden abzubrechen beginnen. Den Augenblick, wenn die Kette ausschliesslich an den Gefässwänden abzubrechen beginnt, kann man dadurch erkennen, dass in Gefässen von gleicher Länge und gleicher zylindrischer Gestalt die Quantenausbeute dabei proportional dem Quadrat des Durchmessers des Gefässes werden muss, während bei einem Abbruch der Kette im Volumen die Ausbeute von den Dimensionen des Gefässes überhaupt nicht abhängen kann.

Versuchsanordnung.

Die in dieser Arbeit benutzte Versuchsanordnung bestand ursprünglich aus zylindrischen Gefässen von 1065 mm Länge. Der Durchmesser des breiteren Gefässes betrug 27 mm, des engeren 14 mm. Jedes der Gefässe war mit einem Röhrchen versehen, das für die Einführung des Gemisches von Chlor und Wasserstoff diente, und mit einem Ansatzrohr zur Kühlung in flüssiger Luft. Das Volumen des breiten Gefässes mit dem Zuführungskanal und dem Ansatzrohr für die Kondensation war 643·8 cm³, das entsprechende Volumen des engen Gefässes betrug 200·5 cm³. An den beiden Enden der Gefässe, die die Gestalt von langen und verhältnismässig engen Röhrchen hatten, wurden Spiegelglasplatten angeschliffen. Der Schliff wurde

mit Vaseline bedeckt und die Platten mit Picein befestigt. An die Zuführungsröhrchen der beiden Gefässe waren ferner zur Druckmessung Schwefelsäuremanometer angeschlossen. Ein vorher hergestelltes Gemisch von Chlor und Wasserstoff (über die Herstellung der Gase siehe unten) wird gleichzeitig durch die geöffneten Hähne in die beiden Gefässe eingeführt. Dann werden die Hähne geschlossen, Chlor mit Hilfe der flüssigen Luft kondensiert und der Anfangsdruck des Wasserstoffs bestimmt. Nach Wegnahme der Kühlung und einer für die Mischung von Chlor und Wasserstoff genügend langen Zeit, wird das vorhandene Gemisch in den beiden Gefässen nacheinander mit Sonnenlicht beleuchtet. Die Beleuchtung erfolgte mittels zwei Spiegeln, die den Lichtstrahl längs der Röhrchenachse reflektieren, wobei der Strahl die Wände des Rohres nicht berührt. Der Durchmesser des Strahlenbündels wird durch eine Öffnung von etwa 5 mm in dem Schirm, der neben dem Spiegel liegt, bestimmt. Der eine Spiegel wurde entsprechend der Sonnenbewegung in der Weise gedreht, dass die Strahlrichtung während des Versuchs unverändert blieb. Nach der Beleuchtung des ersten Gefässes folgte sogleich die Beleuchtung des anderen. Nach der nochmaligen Kondensation des Chlors und des entstandenen Chlorwasserstoffs konnte man den Partialdruck des gebliebenen Wasserstoffs ablesen. Die Differenz der ersten und der zweiten Ablesung entspricht der Hälfte des Partialdruckes des erhaltenen HCl. Die Menge von HCl, die nach jedem Versuch entstanden war, war gewöhnlich nicht grösser als 10% des Ausgangsgemisches.

Für die zweite Reihe von Versuchen, wo als Lichtquelle eine Bogenlampe diente, musste man Gefässe von anderer Gestalt benutzen. Da es sehr schwer war, ein genügend intensives enges Parallellichtbündel von der Bogenlampe zu bekommen, musste man die Länge der Gefässe bis 240 mm verkleinern und den Durchmesser bis 120 und 40 mm vergrössern. Im übrigen war der Apparat dem oben beschriebenen ganz ähnlich. Nur hat uns die Schwierigkeit der Anwendung von ebenen Gläsern mit 120 mm Durchmesser gezwungen, ein breites Gefäss von nicht zylindrischem, sondern etwas ovalem Querschnitt mit dem grösseren Durchmesser von 120 mm zu benutzen. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe (Wechselstrom von 110 Volt und 10 Amp.), deren Licht mittels einer Linse, die sich in einem ungefähr doppelten Brennabstand befand, in ein kegelförmiges Bündel konzentriert wurde. Es fiel auf einen Schirm mit einer Öffnung von 8 mm Durchmesser und das durch den Schirm gehende wenig diver-

gente Bündel war kräftig genug für die Arbeit bei verhältnismässig niedrigen Drucken des Chlorknallgases.

Das für die Versuche gebrauchte Chlor und der Wasserstoff waren in folgender Weise bereitet. Man erhielt den Wasserstoff durch Elektrolyse der Lösung $Ba(OH)_2$ mit Platinelektroden, liess ihn durch platinierten Asbest zur Entfernung des Sauerstoffs strömen und befreite ihn in einer mit flüssiger Luft umgebenen Falle von leicht kondensierenden Beimischungen. Das Chlor wurde aus Kaliumbichromat und Salzsäure erhalten und durch Fraktionierung gereinigt, wobei der erste Teil, der HCl und die von der flüssigen Luft nicht kondensierten Gase enthielt, ebenso wie der letzte verworfen wurde, während der zweite Teil einer mehrfachen Fraktionierung im Vakuum unterworfen wurde zur möglichst vollen Befreiung von Feuchtigkeit und der bei der Temperatur der flüssigen Luft flüchtigen Gase.

Ergebnisse.

I. Reihe. Zwei zylindrische Gefässe mit 1065 mm Länge und 14 bzw. 27 mm Durchmesser werden nacheinander durch ein Bündel vom Sonnenlicht beleuchtet, dessen Durchmesser am Ende des Röhrchens nicht grösser als 9 mm ist.

Die Tabelle 1 stellt die mit dieser Versuchsanordnung erhaltenen Ergebnisse dar. Die drei ersten Spalten geben die Partialdrucke von Cl_2 und H_2 und den Totaldruck des Gemisches in Millimeter Quecksilber, die vierte die Beleuchtungszeit in Minuten an. $\Delta_1[H_2]$ und $\Delta_2[H_2]$ bedeuten die Druckänderung des Wasserstoffs nach der Beleuchtung in dem engen und breiten Röhrchen, die siebente Spalte gibt das Verhältnis der Partialdrucke des im engen und breiten Röhrchen gebildeten HCl an.

Tabelle 1.

$[H_2]$	$[Cl_2]$	$[H_2]+[Cl_2]$	t Min.	$\Delta_1[H_2]$ enges Rohr	$\Delta_2[H_2]$ breites Rohr	$\frac{\Delta_1[H_2]}{\Delta_2[H_2]}$
7·00	13·9	20·9	17·0	0·82	0·87	0·93
7·02	11·78	18·8	10·0	0·73	0·80	0·92
9·47	8·95	18·42	10·0	1·58	1·63	0·92
6·70	7·15	13·85	7·5	0·27	0·27	1·00

II. Reihe. Zwei Gefässe von 40 bzw. 120 mm Durchmesser und 240 mm Länge werden mit dem Lichtbündel einer Bogenlampe beleuchtet, dessen Durchmesser am Ende des Gefässes 15 mm beträgt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angeführt. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in der vorhergehenden Tabelle 1.

Tabelle 2.

$[H_2]$	$[Cl_2]$	$[H_2]+[Cl_2]$	t Min.	$\Delta_1[H_2]$ enges Rohr	$\Delta_2[H_2]$ breites Rohr	$\frac{\Delta_1[H_2]}{\Delta_2[H_2]}$
24·5	28·6	53·1	10·0	8·8	2·5	3·5
11·95	15·55	27·5	10·0	5·65	1·85	3·06
10·15	8·20	18·35	7·0	5·07	2·70	1·87
9·20	9·00	18·20	6·0	4·06	2·55	1·59
5·82	5·43	11·25	10.0	0·60	0·80	0·75
3·72	4·48	8·20	10·0	0·60	0·64	0·94
2·75	2·62	5·37	10·0	0·23	0·27	0·85

Diskussion der Resultate.

Die Tabelle 1 zeigt, dass das Verhältnis des Partialdruckes des entstandenen HCl im engen Gefäss zu dem im breiten bei denselben Bedingungen durchschnittlich 0·93 beträgt, wobei dies Verhältnis konstant bleibt bei der Änderung des Totaldruckes des Gemisches von 20 bis 13 mm.

Zur Beurteilung der Übereinstimmung der erhaltenen Zahlen mit den theoretischen bemerken wir, dass gemäss der Formel (2) die Beziehung $\frac{m_1}{m_2}=\frac{d_1^2}{d_2^2}$ bestehen muss, wo d_1 und d_2 die Durchmesser des engen und des breiten Röhrchens bedeuten, m_1 und m_2 die in den betreffenden Gefässen entstehenden Massen von HCl. Die Partialdrucke sind mit diesen Massen durch die Beziehungen $p_1=k\frac{m_1}{v_1}$ und $p_2=k\frac{m_2}{v_2}$ verknüpft, wo v_1 und v_2 die Volumen der engen und breiten Gefässe mit den Zuführungsröhrchen bedeuten.

Daraus folgt:

$$\frac{p_1}{p_2}=\frac{m_1}{m_2}\frac{v_2}{v_1}=\frac{d_1^2 v_2}{d_2^2 v_1}.$$

In der I. Reihe war $d_1=14$ mm, $d_2=27$ mm, $v_1=200{\cdot}5\ \mathrm{cm}^3$ und $v_2=643{\cdot}8\ \mathrm{cm}^3$. Daraus erhalten wir den theoretischen Wert des Verhältnisses $\frac{p_1}{p_2}=0{\cdot}86$, der sich nur um 7% von dem experimentellen Wert unterscheidet. Diese Übereinstimmung bestätigt die Richtigkeit der Voraussetzung, dass bei niedrigen Drucken die Ketten an den Wänden abbrechen.

Die II. Reihe der Versuche war mit dem Zweck unternommen, zu bestimmen, bei welchen Drucken des Gemisches H_2+Cl_2 die Ketten

im Volumen des Gefässes abzubrechen beginnen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 2 und graphisch auf der Fig. 1 dargestellt. Aus der Kurve sehen wir, dass bei den Totaldrucken $p > 30$ mm das Verhältnis $\frac{\Delta_1(HCl)}{\Delta_2(HCl)}$ sich einem konstanten Grenzwert 3·5 nähert, der von dem Verhältnis $\frac{v_1}{v_2}$ der Volumen der beiden Gefässe 4·5 nicht sehr verschieden ist. Da die Menge des entstandenen HCl gleich dem Produkt des Partialdruckes und des Gefässvolumens ist, so kann man das erhaltene Resultat in folgender Weise formulieren: Die Menge des entstandenen HCl ist in den beiden Gefässen dieselbe, bei den Drucken $p > p' = 30$ mm. Das bedeutet nun, dass bei $p = 30$ mm der Abbruch

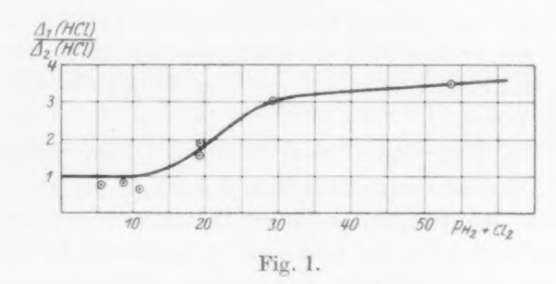


Fig. 1.

der Kette praktisch vollkommen im Volumen vor sich geht, wie es auch bei höheren Drucken gemäss den Ergebnissen von BODENSTEIN der Fall ist.

Bei den Drucken $p < p'' = 10$ mm wird das Verhältnis $\frac{\Delta_1(HCl)}{\Delta_2(HCl)}$ innerhalb der Versuchsfehler wieder konstant und nähert sich der Eins. D. h., dass bei diesen Bedingungen die Menge des entstandenen HCl in den beiden Gefässen nicht gleich, sondern den Gefässvolumen proportional ist; da aber die Volumina ungefähr proportional dem Quadrat der Durchmesser sind, so zeigt dies Resultat gemäss der Formel (2), dass bei $p < p''$ praktisch alle Ketten an der Oberfläche der Wände abbrechen.

Im Übergangsgebiet zwischen p' und p'' brechen die Ketten sowohl im Volumen, wie an den Wänden ab. In den Versuchen mit Sonnenlicht, wo alle Bedingungen sauberer waren, bekamen wir eine wesentlich grössere Genauigkeit der Resultate im Sinne der Gleichung $\frac{\Delta_1(HCl)}{\Delta_2(HCl)} = 1$.

Auf den ersten Blick scheint es merkwürdig, dass in diesen letzten Versuchen bei $p = 20$ mm $\frac{\Delta_1(HCl)}{\Delta_2(HCl)} = 1$ ist, während in Versuchen mit dem Bogenlicht bei $p = 20$ mm $\frac{\Delta_1(HCl)}{\Delta_2(HCl)} = 2$ ist. Dieser Unterschied erklärt sich aber ohne weiteres durch den Umstand, dass die Durchmesser der Gefässe in der ersten Versuchsreihe 1·4 und 2·7 cm waren, in der zweiten aber 5 und 12 cm.

Bei hohen Drucken, wo die Ketten im Volumen abbrechen, wird ihre Länge durch den reziproken Wert der Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses von aktiven Zentren und fremden Beimischungen, die den Abbruch der Kette hervorrufen, bestimmt. Wenn die Beimischung in den ursprünglichen Gasen in einem konstanten Verhältnis vorhanden ist, so können wir denken, dass die Quantenausbeute bei einem solchen Mechanismus des Kettenabbruchs von dem Druck des Gemisches unabhängig sein muss.

Gemäss den Ergebnissen von Göhring[1]) (bei hohen Drucken) wird $\nu = 10^5$. Bei Drucken zwischen p' und p'' ist die Anzahl der Ketten, die an den Wänden und im Volumen abbrechen, einander fast gleich (siehe die Fig. 1), und zwar ungefähr $= 10^5$ in der Nähe von $p = 30$ mm. Man kann also erwarten, dass bei $p = 25$ mm die Länge ν der Kette, die sich an der Wand abbricht, ungefähr $= 10^5$ wird. Berechnet man ν nach der Formel (2) bei einem Druck des Gemisches $H_2 + Cl_2$ von 25 mm, und einem Gefäss mit dem Durchmesser 10 cm, so bekommt man, wenn man bei $p = 1$ mm die freie Weglänge $\lambda_0 = 10^{-5} \cdot 800 = 8 \cdot 10^{-3}$ annimmt:

$$\nu = \frac{6 \pi r^2}{4 \lambda_0^2} \alpha [H_2][Cl_2] \simeq \frac{6 \cdot 3{\cdot}14 \cdot 25 \cdot 12{\cdot}5^2}{4 (8 \cdot 10^{-3})^2} \alpha \simeq 2{\cdot}87 \cdot 10^8 \alpha.$$

Durch Gleichsetzen mit 10^5 erhalten wir $\alpha \simeq \frac{10^5}{10^8} \simeq 10^{-3}$, so dass nur jeder tausendste Zusammenstoss von H mit Cl_2 oder von Cl mit H_2 zur Reaktion führt[2]).

Dieses Resultat fällt zusammen mit demjenigen, das man aus den Daten von Kellermann und Weigert[3]) erhalten kann. Nach diesen Verfassern ist die Zeit der vollständigen Kettenentwicklung von ihrem Anfang bis zum Ende gleich $^1/_{100}$ Sekunde. Da beim Atmosphären-

[1]) Göhring, Z. Elektrochem. **27**, 516. 1921. [2]) Wenn man annimmt, dass die Quantenausbeute bei $p = 25$ mm kleiner als 10^5 ist, wird α noch kleiner sein. [3]) F. Weigert und K. Kellermann, Z. physikal. Chem. **107**, 1. 1923.

druck die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen von der Grössenordnung $\simeq 10^{-10}$ sec ist, so muss die Gesamtzahl der Zusammenstösse, die bei der Entwicklung der Kette die Atome H und Cl mit H_2 und Cl_2 erleiden, gleich $\frac{1}{100 \cdot 10^{-10}} \simeq 10^8$ sein.

Nehmen wir an, dass in den Versuchen von KELLERMANN und WEIGERT die Quantenausbeute ebenfalls gleich 10^5 war, so können wir daraus dieselbe Grösse für α bekommen.

Offen bleibt dabei die Frage, ob es für die Reaktion $Cl + H_2 = HCl + H$ und $H + Cl_2 = HCl + Cl$ irgendeine Aktivierungsenergie notwendig ist, und ob der Temperaturkoeffizient der photochemischen Reaktion der Bildung von HCl durch diesen Umstand bedingt werden kann.

Zum Schluss möchte ich meinen tiefsten Dank Herrn Prof. N. SEMENOFF für seine Unterstützung und eine Reihe von wertvollen Bemerkungen bei der Vorbereitung dieses Aufsatzes aussprechen.

Leningrad, Physikal.-Chem. Abt. d. Physikal.-Techn. Laborat.
November 1928.

Elektrostriktion durch gelöste Dipolmoleküle.

Von

Gerhard Jung.

(Eingegangen am 18. 3. 29.)

Elektrisch neutrale Moleküle mit Dipolcharakter geben grössenordnungsmässig denselben Beitrag zur Elektrostriktion wie Ionen.

Füllt man eine Flüssigkeit von der Dielektrizitätskonstante ε in einen Kondensator, dessen Abmessungen sich beim Anlegen einer Spannung nicht ändern können, so wird die Flüssigkeit verdichtet, wenn man den Kondensator auflädt. Die Flüssigkeit verhält sich dann so, als ob sie sich unter einem um Δp erhöhten Druck befände. Nach der Theorie der Elektrostriktion[1]) ist Δp gegeben durch

$$\Delta p = -\frac{1}{8\pi} E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} v, \tag{1}$$

wenn E die Feldstärke im Dielektrikum, ε die Dielektrizitätskonstante und v das Volumen bedeutet[2]). Führt man die Kompressibilität $\varkappa$ der Flüssigkeit ein, die durch

$$\varkappa = \frac{1}{v} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta p} \tag{2}$$

definiert ist und bezeichnet die relative Volumänderung $\frac{\Delta v}{v}$ mit δv, so erhält man

$$\delta v = -\frac{1}{8\pi} \varkappa E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} v. \tag{3}$$

Das Volumelement $d\tau$ erfährt also die relative Volumänderung

$$d\delta v = -\frac{1}{8\pi} \varkappa E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} d\tau. \tag{4}$$

Jedes in der Flüssigkeit aufgelöste Teilchen, ob Ion oder undissoziiertes Molekül, ist Träger eines elektrischen Feldes, dessen Kraft-

---

[1]) Vgl. z. B. P. Drude, Physik des Äthers, S. 127. R. v. Hirsch in Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. I, S. 267. [2]) Dabei ist noch vorausgesetzt, dass die Anordnung so getroffen ist, dass bei keiner möglichen Kompression das dem Felde ausgesetzte Volumen sich ändert. Diese Voraussetzung ist im folgenden erfüllt.

linien vollständig im Innern der Flüssigkeit verlaufen. Wir machen im folgenden die einschränkende Annahme, dass die gegenseitige Entfernung der gelösten Teilchen so gross ist, dass wechselseitige Einwirkungen zwischen ihnen nicht in Betracht kommen, mit anderen Worten: wir beschränken uns auf hinreichend verdünnte Lösungen.

Für den Fall, dass die gelösten Teilchen Ionen sind, haben W. Nernst und P. Drude[1]) die Berechnung der relativen Volumänderung δv durchgeführt. Jedes einzelne, kugelförmig gedachte Ion vom Radius ϱ, das die Ladung e besitzt, liefert zur Elektrostriktion den Beitrag

$$\delta v = -\frac{1}{2}\int \frac{1}{\varepsilon^2}\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\varkappa \frac{e^2}{r^2}\, d\tau\,, \tag{5}$$

wobei das Integral über den ganzen Raum zu erstrecken ist. Das Integral kann nicht vollständig gelöst werden, da man die Änderung der Dielektrizitätskonstante ε, der Kompressibilität $\varkappa$ und der Grösse $\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}$ in unmittelbarer Nähe des Ions nicht kennt[2]). Sieht man mit Nernst und Drude ε, $\varkappa$ und $\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}$ im ganzen Integrationsgebiet als konstant an, so verzichtet man zwar auf eine exakte Berechnung der Elektrostriktion, bekommt aber wenigstens eine qualitative Aussage über die relative Volumänderung, die sich zu

$$\delta v_{\mathrm{Ion}} = \frac{1}{2}\frac{\varkappa}{\varepsilon^2}\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\cdot\frac{e^2}{\varrho} \tag{6}$$

ergibt.

Wenn das gelöste Teilchen zwar als Ganzes elektrisch neutral ist, aber angenähert als Kugel vom Radius ϱ mit einem im Innern der Kugel gedachten Dipol vom Moment μ betrachtet werden kann, so ist ebenfalls ein Striktionseffekt zu erwarten. Zur Berechnung ist die Kenntnis der Feldstärke nötig, die in einem beliebigen Punkt herrscht. Das Potential in einem Aufpunkt im Abstand r von der Dipolkugel ist (näherungsweise, d. h. abgesehen von Stellen in der unmittelbarsten Nähe des Dipols) $\Phi = \frac{\mu \cos \vartheta}{\varepsilon r^2}$, wenn ϑ der Winkel zwischen der Dipolachse und dem Strahl r ist. Die Feldstärke ergibt sich daraus zu

$$E = -\operatorname{grad}\Phi.$$

[1]) W. Nernst und P. Drude, Z. physikal. Chem. **15**, 77. 1894. [2]) Überdies leidet die ganze Rechnung, wie alle ähnlichen, an der Unvollkommenheit, dass mit der Dielektrizitätskonstante, also einer nur makroskopisch definierten Grösse gerechnet wird.

Also ist die Feldstärke in radialer Richtung

$$E_r = \frac{2\mu\cos\vartheta}{\varepsilon r^3}$$

und in tangentialer Richtung

$$E_t = \frac{\mu\sin\vartheta}{\varepsilon r^3}.$$

Das Quadrat der Feldstärke beträgt demnach

$$E^2 = E_r^2 + E_t^2 = \frac{\mu^2}{\varepsilon^2 r^6}(3\cos^2\vartheta + 1).$$

Setzt man diesen Wert in (4) ein und integriert, so ergibt sich

$$\delta v = -\frac{1}{8\pi}\int \frac{\varkappa}{\varepsilon^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\frac{\mu^2}{r^6}(3\cos^2\vartheta + 1)\,d\tau \qquad (7)$$

oder in Polarkoordinaten ψ, ϑ, r geschrieben:

$$\delta v = -\frac{1}{8\pi}\int\limits_{r=\varrho}^{r=\infty}\int\limits_{\vartheta=0}^{\vartheta=2\pi}\int\limits_{\psi=0}^{\psi=\pi}\frac{\varkappa}{\varepsilon^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\frac{\mu^2}{r^6}(3\cos^2\vartheta + 1)\,r^2\sin\psi\,d\psi\,d\vartheta\,dr.$$

Dabei ist die Integration von der Oberfläche der Dipolkugel (Radius ϱ) an bis ins Unendliche erstreckt. Sieht man wieder $\varkappa$, ε und $\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}$ im ganzen Integrationsgebiet als konstant an, so ergibt die Integration

$$\delta v_{\text{Dipol}} = \frac{15}{4}\frac{\varkappa}{\varepsilon^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\cdot\frac{\mu^2}{\varrho^3}. \qquad (8)$$

Vergleicht man dieses Resultat mit dem von NERNST und DRUDE für die Ionen berechneten [siehe Gleichung (6)]:

$$\delta v_{\text{Ion}} = \frac{1}{2}\frac{\varkappa}{\varepsilon^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\cdot\frac{e^2}{\varrho},$$

so erkennt man, dass ein Dipol grössenordnungsmässig denselben Beitrag zur Elektrostriktion liefert wie ein Ion. Es ist nämlich grössenordnungsmässig in absoluten Einheiten:

$$\frac{e^2}{\varrho} \sim \frac{10^{-20}}{10^{-8}} \doteq 10^{-12} \quad \text{und} \quad \frac{\mu^2}{\varrho^3} \sim \frac{10^{-36}}{10^{-24}} = 10^{-12}.$$

Wenn es also in Lösungen einen durch gelöste Teilchen bewirkten Elektrostriktionseffekt gibt — und daran ist wegen der thermodynamischen Begründung des Ansatzes (1) nicht zu zweifeln — so wird er sowohl in leitenden wie nichtleitenden Lösungen zu erwarten

sein. Damit steht im Einklang, dass G. TAMMANN[1]) für Elektrolyt- und Nichtelektrolytlösungen Binnendruckänderungen (pro Mol berechnet) von derselben Grössenordnung fand, und man wird geneigt sein, mindestens einen Teil dieser Binnendruckänderung auf die Elektrostriktionswirkung durch die gelösten Teilchen zurückzuführen. Damit soll die Möglichkeit von Wirkungen mehr individueller Art zwischen Lösungsmittel und Gelöstem nicht in Abrede gestellt werden. W. NERNST[2]) vermutete, dass die Beeinflussung des Binnendruckes durch Stoffe, wie Rohrzucker, Urethan usw., durch die Zwitterionennatur dieser Substanzen zu erklären sei. Damit steht die oben angeführte Rechnung in qualitativer Übereinstimmung.

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang eine Untersuchung von POLOWZOW[3]), der die Volumänderungen beim Auflösen von Monochloressigsäure in Wasser und von Äthylalkohol und Amylacetat in Benzol mass. Monochloressigsäure in Wasser gab bei steigender Verdünnung, also wachsender Dissoziation, eine zunehmende Kontraktion (pro Mol Gelöstes berechnet), die ihre Erklärung in der Zunahme der Elektrostriktion durch die gebildeten Ionen findet[4]). Noch interessanter sind die Ergebnisse bei Äthylalkohollösungen in Benzol. Der Alkohol ist zum grössten Teil als Mehrfachmolekül gelöst. Mit wachsender Verdünnung nimmt die Dissoziation in Einfachmoleküle und damit die Zahl der wirksamen Teilchen zu (stets pro Mol Gelöstes gerechnet). Trotzdem beobachtete POLOWZOW keine steigende Kontraktion, wie man nach der Ansicht von G. TAMMANN erwarten sollte, wenn es nur auf die Zahl der Teilchen ankäme. Im Gegenteil trat bei Abnahme der Alkoholkonzentration eine leichte Vergrösserung des Volumens ein. Man kann dies im Sinne der oben angestellten Rechnung so deuten: Alkohol ist in sehr verdünnten Lösungen als Einfachmolekül von bestimmtem Dipolmoment gelöst, in konzentrierteren bilden sich Doppelmoleküle, die wahrscheinlich[5]) das doppelte, jedenfalls aber ein vergrössertes

[1]) G. TAMMANN, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, S. 88. Hamburg 1907. In einer neueren Arbeit (Z. anorgan. Chem. **174**, 231. 1928) weist TAMMANN darauf hin, dass der nichtdissoziierte Anteil von Elektrolyten einen wesentlichen Beitrag zur Binnendruckänderung gibt. [2]) W. NERNST, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 449. [3]) POLOWZOW, Z. physikal. Chem. **75**, 513. 1911. [4]) Ähnliche Resultate ergaben Versuche von CARRARA und LEVI (Gazz. chim. Ital. **30**, II, 197. 1900) und P. WALDEN (Z. physikal. Chem. **60**, 87. 1907). [5]) Vgl. P. DEBYE, Handbuch der Radiologie, Bd. VI, S. 634.

Moment besitzen. Nun wirkt zwar die Dissoziation bei zunehmender Verdünnung wegen der relativen Zunahme an Teilchen im Sinne einer Vergrösserung des Striktionseffekts, aber diese Vergrösserung kann durch die Abnahme des Dipolmoments pro Teilchen überkompensiert werden. Man muss nämlich bedenken, dass nach (8) der Striktionseffekt dem Quadrat des Dipolmoments proportional ist. Bei Lösungen von *i*-Amylacetat in Benzol fand Polowzow mit steigender Verdünnung, also wachsender Dissoziation, in *i*-Amylen und Essigsäure keine merkliche Änderung des Molvolumens des Amylacetats. Zur Diskussion ist dieses Beispiel weniger geeignet, weil die Momente der drei in Betracht kommenden Stoffe nicht bekannt sind und ausserdem Essigsäure in Benzol assoziiert ist.

Es scheint aber verlockend, Lösungen von Substanzen mit und ohne Dipolcharakter in demselben Lösungsmittel zu untersuchen, um die zunächst qualitative Aussage der Formel (8) zu prüfen. Dabei wird man als Lösungsmittel solche wählen, die sicher selbst nicht assoziiert sind, weil bei der Auflösung eines Stoffes ja auch der Molekularzustand des Lösungsmittels beeinflusst werden kann. Solche Versuche sind in Angriff genommen.

Die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung gab mir eine Diskussion mit Herrn Prof. Dr. Fredenhagen über seine Arbeiten zur Lösungstheorie. Ich danke Herrn Prof. Fredenhagen auch an dieser Stelle dafür.

Greifswald, Physikal.-chem. Abt. d. Chem. Instituts.

März 1929.

Neubestimmung der Gitterkonstanten von KF, $CsCl$ und BaF_2.

Von

Einar Broch, Ivar Oftedal und Adolf Pabst.

(Eingegangen am 10. 3. 29.)

Besonders reine Präparate von Kaliumfluorid, Caesiumchlorid und Bariumfluorid wurden von Prof. K. Fajans in München an Prof. V. M. Goldschmidt in Oslo geschickt, zwecks genauer Messung der Gitterkonstanten und Ermittlung des spez. Gewichts daraus. Die Präparate wurden von verschiedenen Mitarbeitern im Laboratorium des Herrn Prof. Fajans hergestellt.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten geschah nach der Pulvermethode. Zur Kontrolle wurde jedes der Präparate mit zwei verschiedenen Vergleichssubstanzen, MgO und Ag, deren Konstanten genau bekannt sind[1]), aufgenommen. Zur Auswertung wurden die Diagramme derart unter den drei Beobachtern verteilt (siehe Tabelle 7), dass jedes Präparat von zwei Beobachtern mit verschiedenen Vergleichssubstanzen gemessen wurde.

Die Resultate der Messungen der Diagramme sind in den Tabellen 1 bis 6 enthalten. Es bedeutet $2d$ den gemessenen Abstand

Tabelle 1. $KF + Ag$. Film B 3401. Kameradurchmesser 58·15 mm. Cu-Strahlung $Cu\text{-}K_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Beobachter I. Oftedal.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	Ag			KF			
		$h\,k\,l$	φ'	φ	φ'	φ	$\sin^2\varphi = (h^2+k^2+l^2)\cdot q$	$h\,k\,l$
st[2])	34·5				17·14	16·74	4 · 0·02073	2 0 0
st	39·2	1 1 1	19·48	19·08				
m	45·4	2 0 0	22·56	22·17				
st	49·3	2 2 0			24·50	24·10	8 · 0·02084	2 2 0
m[3])	58·5				29·07	28·67	11 · 0·02092	3 1 1
m —	61·2				30·41	30·01	12 · 0·02086	2 2 2
st	65·7	2 2 0	32·65	32·26				
s[3])	71·6				35·58	35·18	16 · 0·02075	4 0 0
stst	79·0	3 1 1	39·26	38·75			Koinzidenz	3 3 1
st —	81·6				40·55	40·15	20 · 0·02079	4 2 0
m	82·9	2 2 2	41·19	40·81				
m	91·4				45·42	45·02	24 · 0·02084	4 2 2
st +	112·6	3 3 1	55·95	55·35				
st +	117·2	4 2 0	58·24	57·57				
m	122·0				60·92	59·92	36 · 0·02080	6 0 0 / 4 4 2

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}02083\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 5{\cdot}332$ Å $\pm$ 0·004 Å.

---

1) $MgO = 4{\cdot}208$ Å, $Ag = 4{\cdot}078$ Å. 2) Nicht berücksichtigt. 3) Diffus oder schwach, nicht berücksichtigt.

Tabelle 2. $KF + MgO$. Film B 3604. Kameradurchmesser 57·65 mm. Cu-Strahlung $Cu\text{-}K_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Beobachter A. Pabst.

Intensität beob.	2 d — s mm	MgO			KF			
		h k l	φ'	φ	φ'	φ	$\sin^2 \varphi = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot q$	h k l
s	40·3	2 0 0 β	20·03	19·27				
st	45·1	2 0 0	22·40	21·44				
m	50·5				25·10	24·08	8 · 0·02081	2 2 0
s	58·2	2 2 0 β	28·92	27·83				
s	59·7				29·66	28·57	11 · 0·02079	3 1 1
s	62·6				31·10	30·00	12 · 0·02083	2 2 2
stst	65·1	2 2 0	32·35	31·23				
s [1]	73·7				36·62	35·48	16 · 0·02105	
m	81·7	2 2 2	40·60	39·31				
m +	83·4				41·44	40·15	20 · 0·02079	4 2 0
m	93·1				46·26	44·96	24 · 0·02080	4 2 2
s	97·3	4 0 0	48·35	47·00				
s	98·5	4 2 0 β	48·95	47·57				
s	100·2				49·80	48·54	27 · 0·0208	5 1 1
s	106·2				52·77	51·55		{ 6 0 0 β { 4 4 2
s	111·5	4 2 2 β	55·40	53·95				
stst	113·2	4 2 0	56·25	54·86				
s	120·5		59·88					
m	123·2				61·22	59·95	36 · 0·02081	{ 6 0 0 { 4 4 2
st	130·6	4 2 2	64·90	63·63				

$\sin^2 \varphi = 0{\cdot}02081\,(h^2 + k^2 + l^2)$. $a = 5{\cdot}334$ Å ± 0·003 Å.

Tabelle 3. $CsCl + Ag$. Film B 3502. Kameradurchmesser 57·85 mm. Cu-Strahlung $Cu\text{-}K_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Beobachter E. Broch.

Intensität beob.	2 d — s mm	Ag			CsCl			
		h k l	φ'	φ	φ'	φ	$\sin^2 \varphi = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot q$	h k l
st	31·6				15·65	15·35	2 · 0·03500	1 1 0
st	39·6	1 1 1	19·45	19·08			Koinzidenz	1 1 1
m	45·5	2 0 0	22·55	22·17			Koinzidenz	2 0 0
m	50·7				25·10	24·70	5 · 0·03492	2 1 0
st	56·0				27·75	27·30	6 · 0·03506	2 1 1
s	65·5				32·45	31·95	8 · 0·03500	2 2 0
st	66·1	2 2 0	32·75	32·25				
m	69·9				34·60	34·10	9 · 0·03491	3 0 0
st	74·2				36·75	36·25	10 · 0·03496	3 1 0
st	79·3	3 1 1	39·25	38·50				
s	82·6				40·90	40·40	12 · 0·03501	2 2 2
s	83·4	2 2 2	41·30	40·81				
st	90·9				45·00	44·50	14 · 0·03509	3 2 1

$\sin^2 \varphi = 0{\cdot}03499\,(h^2 + k^2 + l^2)$. $a = 4{\cdot}114$ Å ± 0·003 Å.

[1]) Nicht berücksichtigt, breit.

Tabelle 4. $CsCl + MgO$. Film B 3571. Kameradurchmesser 57·40 mm. Cu-Strahlung $Cu\text{-}K_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Beobachter I. OFTEDAL.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	MgO			$CsCl$			
		$h\,k\,l$	φ'	φ	φ'	φ	$\sin^2\varphi = (h^2+k^2+l^2)\cdot q$	$h\,k\,l$
st[1]	31·5				15·72	15·26	2 · 0·03463	1 1 0
s[1]	38·7				19·32	18·86	3 · 0·03483	1 1 1
st	43·9	2 0 0	21·91	21·44				
m	44·9				22·41	21·95	4 · 0·03493	2 0 0
s	49·8				24·86	24·40	6	
m	50·5				25·20	24·74	5 · 0·03503	2 1 0
stst	55·6				27·75	27·29	6 · 0·03504	2 1 1
m +	63·5	2 2 0	31·69	31·23				
m	65·1				32·49	32·02	8 · 0·03514	2 2 0
m	69·5				34·69	34·20	9 · 0·03510	3 0 0
st	73·8				36·83	36·31	10 · 0·03507	3 1 0
m —	78·0				38·93	38·38	11 · 0·03505	3 1 1
m	79·9	2 2 2	39·88	39·31				
m —	82·1				40·98	40·39	12 · 0·03499	2 2 2
s	86·3				43·07	42·45	13 · 0·03502	3 2 0
stst	90·3				45.07	44·41	14 · 0·03498	3 2 1
m	102·5				51·16	50·38	17 · 0·03490	4 1 0
st	106·8				53·30	52·46	18 · 0·03493	4 1 1
st	111·7	4 2 0	55·75	54·86				
m	115·4				57·60	56·67	20 · 0·03491	4 2 0

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}03501\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 4.112$ Å $\pm$ 0·007 Å.

Tabelle 5. $BaF_2 + Ag$. Film B 3528. Kameradurchmesser 58·15 mm. Cu-Strahlung $Cu\text{-}K_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Beobachter A. PABST.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	Ag			BaF_2			
		$h\,k\,l$	φ'	φ	φ'	φ	$\sin^2\varphi = (h^2+k^2+l^2)\cdot q$	$h\,k\,l$
s[1]	23·4				11·54	11·10		1 1 1 β
st[1]	25·8				12·71	12·32	3 · 0·01513	1 1 1
s	30·0				14·39	14·39	4 · 0·01544	2 0 0
s	35·6	1 1 1 β	17·54	17·15				
s	38·5				18·96	18·54		2 2 0
st	39·6	1 1 1	19·51	19·08				
stst	42·7				41·04	20·60	8 · 0·01548	2 2 0
m	45·9	2 0 0	22·61	22·17				
stst	50·5				24·88	24·42	11 · 0·01554	3 1 1
s	52·8				26·01	25·55	12 · 0·01550	2 2 2
s[1]	59·4	2 2 0 β	29·37					
s[1]	60·4				29·75	29·26		3 3 1 β
s	61·6				30·35	29·85	16 · 0·01549	4 0 0
m	66·5	2 2 0	32·77	32·26				
m	67·8				33·40	32·88	19 · 0·01552	3 3 1

[1]) Nicht berücksichtigt.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Intensität beob.	2 d — s mm	*Ag*			BaF_2			
		h k l	φ'	φ	φ'	φ	$\sin^2\varphi = (h^2+k^2+l^2)\cdot q$	*h k l*
s	69·6				34·30	33·76	20 · 0·01544	4 2 0
st	77·4				38·34	37·54	24 · 0·01547	4 2 2
st	79·9	3 1 1	39·37	38·75				
m	83·0				40·90	40·27	27 · 0·01548	3 3 3 / 5 1 1
s	92·2				45·48	44·80	32 · 0·01552	4 4 0
st	97·5				48·04	47·44	35 · 0·01548	5 3 1
s[1]	99·3	3 3 1 β	48·93	47·91				
st	113·6	3 3 1	55·98	55·34				

$\sin^2\varphi = 0·01549\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 6·183$ Å ± 0·004 Å.

Tabelle 6. $BaF_2 + MgO$. Film B 3384. Kameradurchmesser 57·40 mm. *Cu*-Strahlung $Cu\text{-}K_\alpha = 1·539$ Å. Beobachter E. Broch.

Intensität beob.	2 d — s mm	*MgO*			BaF_2			
		h k l	φ'	φ	φ'	φ	$\sin^2\varphi = (h^2+k^2+l^2)\cdot q$	*h k l*
st	41·8				20·85	20·55	8 · 0·01540	2 2 0
m	43·7	2 0 0	21·80	21·44				
st	49·5				24·70	24·35	11 · 0·01546	3 1 1
m	51·8				25·87	25·50	12 · 0·01544	2 2 2
m	63·6	2 2 0	31·75	31·23				
st	66·8				33·35	32·85	19 · 0·01548	3 3 1
m	68·7				34·30	33·80	20 · 0·01551	4 2 0
m	76·2				38·05	37·55	24 · 0·01546	4 2 2
m	79·8	2 2 2	39·85	39·31				
m	81·7				40·80	40·25	27 · 0·01547	3 3 3 / 5 1 1
s	90·9				45·35	44·75	32 · 0·01549	4 4 0
s	95·4	4 0 0	47·60	47·00				

$\sin^2\varphi = 0·01548\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 6·185$ Å ± 0·003 Å.

der Aussenkanten zweier gleichwertiger Linien, *s* die Stäbchendicke 1·1 mm, φ' die mittels $2\,d - s$ und Kameradurchmesser erhaltenen rohen Glanzwinkel, φ korrigierte Glanzwinkel (für die Vergleichssubstanz theoretische Glanzwinkel). Abstände und Winkel sind in Millimeter und Grad angegeben. Für die Berechnung wurden nur gut messbare α-Linien verwendet, denen jeweils ein Gewicht proportional der betreffenden Summe $h^2+k^2+l^2$ beigemessen wurde.

1) Nicht berücksichtigt.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Beobachtungen zusammengefasst. Es ergibt sich daraus direkt die Genauigkeit der Bestimmungen.

Tabelle 7.

Stoff	Vergleichs-substanz	Beobachter	Gitterkonstante	Mittel
KF	Ag	OFTEDAL	5.332 Å ± 0·004 Å	5·333 Å
KF	MgO	PABST	5·334 Å ± 0·003 Å	
$CsCl$	Ag	BROCH	4·114 Å ± 0·003 Å	4·113 Å
$CsCl$	MgO	OFTEDAL	4·112 Å ± 0·007 Å	
BaF_2	Ag	PABST	6·183 Å ± 0·004 Å	6·184 Å
BaF_2	MgO	BROCH	6·185 Å ± 0·003 Å	

Vergleich mit früheren Bestimmungen.

Der ermittelte Wert für KF ist wenig höher als der von W. P. DAVEY[1]) angegebene, 5·328 Å ± 0·006 Å, liegt aber noch gerade innerhalb der von ihm angegebenen Fehlergrenze.

Die Gitterkonstante für $CsCl$ ist ebenfalls von DAVEY in derselben Arbeit mitgeteilt worden, und zwar zu 4·118 Å ± 0·004 Å.

Für BaF_2 wurde bereits vor einigen Jahren der Wert 6·187 Å ± 0·005 Å für die Gitterkonstante von V. M. GOLDSCHMIDT[2]) ermittelt. F. THILO[3]) hat in einer späteren Arbeit, ohne letztere Bestimmung zu erwähnen, den Wert 6·20 Å angegeben.

Berechnung der Dichten.

Zur Berechnung der Dichten wurden die Molekulargewichte nach den Atomgewichten für 1929, Deutsche Atomgewichtskommission, genommen. Ferner wurde das Gewicht von $^1/_{16}$ Sauerstoffatom zu $1{\cdot}650 \cdot 10^{-24}$ g angenommen.

Die Dichten sind jeweils für beide Bestimmungen der Gitterkonstante berechnet worden und sind in Tabelle 8 zusammen mit den Mittelwerten angeführt. Daraus erhält man ein Bild der Genauigkeit dieser Methode der Dichtebestimmung.

Es ist zu bemerken, dass sämtliche so gewonnenen Werte der Dichten etwas höher liegen, als die bisheriger Bestimmungen.

[1]) W. P. DAVEY, Physical Review **21**, 143 bis 161. 1923. [2]) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VIII. Skrifter utgit av det Norske Videnskaps Akademi i Oslo 1926, I. Mat.-Nat. Klasse, Bind 2, Nr. 8, S. 56. [3]) F. THILO, Z. Kristallogr. **65**, 720 bis 722. 1927.

Tabelle 8.

Stoff	Molekulargewicht	Gitterkonstante	Dichte	Mittel	Wert aus Landolt-Börnstein (1923)	Dichte (direkt bestimmt)[1]
KF	58·104	5·332 Å	2·5297	2·5283	2·481 u. 2·369	2·5053 ± 0·0005
KF		5·334 Å	2·5270			
CsCl	168·27	4·114 Å	3·9876	3·9905	3·9875	3·988 ± 0·004 krist.
CsCl		4·112 Å	3·9934			3·982 ± 0·004 geschm.
BaF_2	175·36	6·183 Å	4·8967	4·8943	4·828	4·893 ± 0·009
BaF_2		6·185 Å	4·8919			

Wir danken Herrn Prof. Goldschmidt, der diese Arbeit in die Wege leitete.

[1]) Briefliche Mitteilung von Prof. Fajans. Bestimmung von P. Wulff und A. Heigl, teilweise veröffentlicht in der Z. Elektrochem. **34**, S. 508 (Fussnote 3) und S. 509 (Fussnote 2). Die angegebene Fehlergrenze bedeutet die grösste Abweichung der Einzelwerte vom Mittel.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
März 1929.

Zusatz zur Arbeit „Die Reaktion des angeregten Quecksilbers mit Sauerstoff“.

Von

A. J. Leipunsky und **A. W. Sagulin.**

(Eingegangen am 6. 3. 29.)

Im oben genannten Aufsatz sind auf den Kurven zufällig die gemessenen Zahlenwerte nicht eingetragen, so dass die Kurven nur den allgemeinen Charakter der gefundenen Gesetzmässigkeiten wiedergeben. Wir erlauben uns deshalb zum Aufsatz einige Tabellen der beobachteten Zahlenwerte nachzutragen.

Tabelle zur Fig. 2.

Kurve 1		Kurve 2		Kurve 3	
Zeit in Min.	Druck mm	Zeit in Min.	Druck mm	Zeit in Min.	Druck mm
0	0·300	0	0·0384	0	0·300
10	0·243	10	0·0292	10	0·262
20	0·202	20	0·0240	20	0·240
30	0·169	30	0·0212	30	0·225
40	0·144	40	0·0185	40	0·210
50	0.121	50	0·0152	50	0·196
60	0·100	60	0·0144	60	0·182
70	0·0865	70	0·0137	70	0·172
80	0·0740	80	0·0135	80	0·161
90	0·0624	90	0·0135	90	0·154
100	0·0533			100	0·146
110	0·0449			120	0·138
120	0·0384			140	0·132
130	0·0336			150	0·130
140	0·0292			170	0·129
150	0·0281				
160	0·0270				
180	0·0270				

Tabelle zur Fig. 3.

Zeit in Min.	Druck mm
0	0·813
10	0·808
20	0·803
30	0·788
40	0·744
50	0·666
60	0·617
70	0·568
80	0·533

Tabelle zur Fig. 5.

Elektronen-geschwindig-keit in Volt	Druck mm Mac Leod
0	176
3	176
4	176
5	176
6	141
7	141
8	142
9	143
10	143
11	144
12	144

Tabelle zur Fig. 6.

Zeit in Min.	Druck mm Mac Leod	
	ohne Elektr.-Feld	mit Elektr.-Feld
0	100	100
2	95	95
4	89	88
6	84	83
8	81	80
10	76	74
12	71	69
14	67	63
16	62	59
18	57	53
20	52	47
22	47	42
24	42	37
26	38	32
28	33	26

Über den Raman-Effekt.

Von

A. Petrikaln und J. Hochberg.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 29.)

Inhaltsangabe.

Es wurde die Raman-Streustrahlung bei folgenden Stoffen untersucht: Brombenzol, Pyridin, Naphthalin, Nitromethan, Acetonitril, Hexan, Cyclohexan, Diphenylmethan, Triphenylmethan, Schwefelkohlenstoff, Natriumazid.

Es werden allgemeine Diskussionen über die erhaltenen Resultate geführt und insbesondere wird die grosse Bedeutung der Raman-Spektren für die Stabilitätsfragen der chemischen Bindungen organischer Stoffe gezeigt.

Einleitung.

Auf der Suche nach einem Analogon zum Compton-Effekt haben Raman und Krishnan[1]) einen neuen Strahlungseffekt entdeckt; zuerst mit filtrierter Sonnenstrahlung, später[2]) mit monochromatischer *Hg*-Strahlung arbeitend, wurden im Spektrum der Streustrahlung nicht nur die unmodifizierten Wellenlängen erhalten, sondern auch Linien mit abweichender Wellenlänge, sowohl mit kleinerer, wie auch mit grösserer Frequenz als die der anregenden Strahlung.

Sie haben auch sogleich den Zusammenhang der neuen Frequenzen mit der inneren Oszillationsenergie der die Streustrahlung verursachenden Molekeln erkannt und die Frequenzdifferenzen zwischen der modifizierten und unmodifizierten erregenden Strahlung als die ultraroten Eigenfrequenzen der Molekeln festgelegt[3]). Dieser Effekt ist von einer inneren molekularen Eigenschaft hervorgerufen und in allen drei Zuständen beobachtbar.

Somit war eine neue einfache und viel genauere Methode zur Bestimmung der ultraroten Spektren der Molekeln geschaffen, denn man erhält durch eine einzige anregende Spektrallinie das gesamte ultrarote Spektrum; allerdings sind, wie in neuerer Zeit von verschiedenen

---

[1]) C. V. Raman und K. S. Krishnan, Nature **121**, 501. 1928. [2]) C. V. Raman, Nature **121**, 619. 1928. C. V. Raman und K. S. Krishnan, Nature **121**, 711. 1928. [3]) C. V. Raman und K. S. Krishnan, Nature **122**, 13. 1928.

Seiten gezeigt wurde[1]), nicht die allen bekannten ultraroten Frequenzen entsprechenden Raman-Linien beobachtet worden und umgekehrt, was seinen Grund haben könnte teilweise darin, dass vielleicht noch nicht alle ultraroten Linien experimentell bestimmt sind, teilweise auch darin, dass die Anregungsbedingungen verschieden ausfallen.

Die Entdeckung der Raman-Linien bestätigt die schon früher durch theoretische Erwägungen von Smekal[2]) ausgesprochene Möglichkeit dieser Art und scheint nach Oldenburg[3]) und Darrow[4]) nur ein Sonderfall eines allgemeinen Prinzips der unbegrenzten Teilungsmöglichkeit eines Quants beim Zusammenwirken oder bei der Umwandlung verschiedener Energiearten zu sein.

Die Raman-Linien haben verschiedene Breite; meistens sind sie ziemlich diffus, manchmal bandenartig; aber auch die anregenden Linien sind stark asymmetrisch verbreitert, und zwar mehr nach der langwelligen Seite hin. Die Verbreiterungen der anregenden Linien schreiben Raman und Krishnan[5]) der Wirkung der Rotationen in den Molekeln zu. Wir meinen, dass auch die verschiedene Breite der Raman-Linien durch Zusammenwirken von Rotations- und Translationsenergie der Molekeln zustande kommen könnte; nach dieser Ansicht sollten die Raman-Linien bei niedrigen Temperaturen bedeutend schmäler werden.

So hat auch Krishnan[6]) einen Einfluss der Temperatur auf die Intensität der Raman-Linien bei CCl_4 gefunden; doch ist das untersuchte Temperaturintervall noch zu klein, um irgendwelche Schlüsse über die Schärfe der Linien ziehen zu können.

Auch andere Eigenschaften der Raman-Strahlung sind als Beobachtungsobjekte von verschiedenen Forschern in Betracht gezogen worden: so das Intensitätsverhältnis der Linien, die Polarisation, das kontinuierliche Spektrum, der Viscositätseinfluss und andere Erscheinungen[7]). Die Konstanz der Linien in Gemischen

---

[1]) P. Pringsheim und B. Rosen, Z. Physik **50**, 741. 1928. A. Carelli, P. Pringsheim und B. Rosen, Z. Physik **51**, 511. 1928. G. Landsberg und L. Mandelstam, Naturwiss. **16**, 557. 1928. Z. Physik **50**, 769. 1928. M. Czerny, Naturwiss. **17**, 12. 1929.

[2]) A. Smekal, Naturwiss. **11**, 873. 1923. **16**, 612. 1928.

[3]) O. Oldenburg, Z. Physik **51**, 605. 1928.

[4]) K. K. Darrow, Science **68**, 488. 1928.

[5]) C. V. Raman und K. S. Krishnan, Proc. Royal Soc., London A **122**, 23. 1929. Vgl. auch W. Gerlach, Ann. Phys. (5) **1**, 301. 1929.

[6]) K. S. Krishnan, Nature **122**, 650. 1928.

[7]) P. Daure, C. r. **186**, 1833. 1928. **187**, 826, 940. 1928. A. Carelli, Atti R. Accad. Lincei (Roma) (6) 8, 155. 1928. A. Carelli, P. Prings-

ist auch mehrfach untersucht worden und innerhalb der Messfehlergrenzen geben die Raman-Spektren eines Gemisches zweier Stoffe genau alle einzelnen Linien jedes Komponenten wieder. Wir haben auch eine Lösung von Naphthalin in Benzol untersucht: das Spektrum dieser Lösung enthielt ebenfalls die Linien der beiden Substanzen ohne irgendwelche Änderungen.

Es ist auch nicht unbemerkt geblieben, das nahe verwandte Stoffe auch ähnliche Raman-Spektren geben[1]), obwohl die Auffindung von Gruppen oder Bindungen, die für bestimmte Raman-Linien verantwortlich sein könnten, bis jetzt noch nicht im allgemeinen gelungen ist, ausser der $C—H$-Bindung, der eine kräftige Raman-Linie bei $\sim$ 5000 Å (bezogen auf die Linie 4358·3 Å) entspricht, denn sie fehlt entschieden, wenn diese Bindung $C—H$ in der Molekel nicht zu finden ist.

In dieser Arbeit haben wir einige, soweit uns bekannt war, nicht gemessene Raman-Spektra von einigen Verbindungen ausgewertet; dabei wurde die Auswahl so getroffen, dass auch die Struktureinflüsse an ähnlich gebauten Verbindungen zum Vorschein kommen konnten.

Als Benzolanaloge wurden Brombenzol und Pyridin nebst dem schon früher von anderen Forschern ausgewerteten Benzol und Chlorbenzol gewählt; dann wurden auch Hexan und Cyclohexan auf den Ringschluss beobachtet. Weiter einige Methanderivate: Nitromethan, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Diphenylmethan und Triphenylmethan verglichen mit CCl_4 und Chloroform.

Aus der Naphthalinreihe haben wir nur das Naphthalin selbst untersuchen können. Von interessanten anorganischen Salzen in wässeriger Lösung wurde Natriumazid gewählt.

Versuchsmethodik.

Soweit aus der Literatur bekannt geworden ist, wird als Lichtquelle die Quarzquecksilberlampe benutzt, und zwar wird entweder mit einer Quarzlinse der Hg-Bogen in das Gefäss mit der zu unter-

heim und B. Rosen, Z. Physik **51**, 511. 1928. J. Cabannes, C. r. **187**, 654. 1928. C. V. Raman und K. S. Krishnan, Proc. Royal Soc., London A **122**, 23. 1929. S. Venkateswaran, Nature **122**, 506. 1928. Indian Journ. Phys. **3**, 105. 1928. F. A. Lindemann, T. C. Keeley und N. R. Hall, Nature **122**, 921. 1928.

[1]) C. V. Raman und K. S. Krishnan, Indian Journ. Phys. **2**, 399. 1928.

suchenden Substanz hineinprojiziert oder es wird, wie das Wood[1]) tut, durch einen zylindrischen Spiegel die Lichtausbeute vergrössert. Da wir nun ausschliesslich die *Hg*-Linien 4358 Å, 4078 Å und 4047 Å benutzten, weil wir unsere Aufnahmen mit einem Leiss-Glasprismen-Monochromator Modell C ausführten, so nahmen wir von der Quarzquecksilberlampe Abstand; die teueren Quarzlampen werden nämlich bei längerem Gebrauch allmählich gelblich, so dass sich auch die Lichtstärke der blauen Strahlen solcher Lampen mit der Zeit verringert. Statt der Quarzlampe haben wir eine Uviollampe benutzt, die das Gelbwerden nicht zeigt. Die Lichtstärke der Lampe haben wir durch einen halbzylindrischen Spiegel verstärkt. Die gesamte Anordnung zeigt Fig. 1. Die Uviollampe *A* war von dem Belichtungsgefäss *C* durch eine Scheidewand *K* getrennt und wurde für die Belichtung mit einem vertikalen Ausschnitt versehen, dem gegenüber wieder ein halbzylindrischer Spiegel *D* die durch das Gefäss hindurchgegangenen Strahlen zurückwarf.

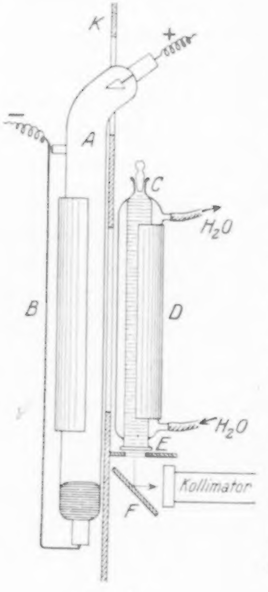


Fig. 1.

Das Gefäss *D* war nach dem Kühlerprinzip hergestellt, so dass durch den Aussenmantel nach Belieben kühlende oder wärmende Flüssigkeiten durchströmen konnten. Die in dem mittleren Rohr des Gefässes *C* für die Streustrahlenanalyse hineingeführte Flüssigkeit war unten durch ein planparalleles Fenster *E* begrenzt. Die Streustrahlung wurde durch einen Planspiegel *F* abgelenkt und horizontal in das Kollimatorrohr des Spektrographen geführt.

Die Expositionen betrugen einige Stunden (etwa 1 bis 8) bei einer Spaltbreite von etwa 0·01 mm. Die Länge des Spektrogramms auf der Platte betrug zwischen den *Hg*-Linien 5461 Å und 4047 Å 21 mm, so dass die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung je nach dem Spektralbereich zwischen 0·5 Å und 1 Å variierte. Für Substanzen, deren Schmelzpunkt über der Zimmertemperatur liegt, wie z. B. beim Naphthalin, war es notwendig, nicht nur eine entsprechend vorgewärmte

[1]) R. W. Wood, Philos. Mag. 6, 729. 1928.

Flüssigkeit durch den Aussenmantel des Gefässes *C* fliessen zu lassen, sondern man musste auch das untere Fenster *E* durch eine elektrisch erwärmte Spirale auf einer Temperatur über der Schmelztemperatur halten.

Brombenzol, Pyridin und Naphthalin.

Brombenzol erwies sich als recht stabil gegen starke und mehrstündige Belichtung, nicht aber Pyridin, das einige Male wegen Gelbfärbung gewechselt werden musste. Die beiden ausgewerteten Spektren sind in Tabelle 1 und 2 angeführt. Wenn man diese beiden Spektren den Spektren des Benzols und Chlorbenzols vergleichsweise gegenüberstellt, so sieht man (Fig. 2, II, III, IV und V), dass zwischen ihnen eine Analogie besteht; das Pyridinspektrum hat grosse Ähnlichkeit gerade mit den Chlorbenzol- und Brombenzolspektren, die alle fast an derselben Stelle neben anderen zwei intensive Raman-Linien zeigen.

Auch die weniger intensiven Linien können ähnliche Gruppen aufweisen. In allen vier Spektren tritt die der *C*—*H*-Bindung typische Linie etwa 5000 Å (bezogen auf die Linie 4358 Å) auf, nur bei Toluol ist statt dieser einzelnen Linie eine doppelte zu sehen; sonst besitzt das Toluolspektrum ebenfalls zwei intensive Linien, welche mit den entsprechenden Linien in den vier besprochenen Spektren fast zusammenfallen.

Tabelle 1. Brombenzol.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Geschätzte Intensität von 1 bis 5	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})					
	4392·8	22758	4	180	55·55
	4418·4	22626	5	312	32·05
	4476·0	22334	2	604	16·56
	4488·7	22271	3	667	14·99
	4555·5	21946	5	992	10·08
	4560·3	21922	4	1016	9·84
	4570·0	21876	4	1062	9·41
	4590·9	21776	1	1162	8·61
	4618·5	21646	5	1292	7·74
	4637·3	21559	1	1379	7·25
	4659·1	21457	2	1481	6·75
	4679·4	21364	4	1574	6·35
	5031·0	19872	5	3066	3·26
4046·6 (24705 cm^{-1})					
	4216·5	23709	—	996	10·04
	4323·5	23122	—	1583	6·32

Tabelle 2. Pyridin.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Geschätzte Intensität von 1 bis 5	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4477·7	22326	1	612	16·34
	4485·6	22287	1	651	15·36
	4554·9	21949	4	989	10·11
	4563·0	21909	4	1029	9·72
	4603·8	21715	2	1223	8·18
	4618·0	21648	4	1290	7·75
	4638·0	21555	1	1383	7·23
	4659·2	21457	1	1481	6·75
	4682·2	21351	1	1587	6·30
	5028·6	19881	4	3057	3·27
4046·6 (24705 cm^{-1})	4215·5	23715	—	990	10·10
	4222·8	23674	—	1031	9·70

Tabelle 3. Naphthalin.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Geschätzte Intensität von 1 bis 5	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4458·5	22422	4	516	19·38
	4508·0	22176	4	762	13·12
	4563·1	21909	4	1029	9·72
	4589·9	21781	1	1157	8·64
	4618·8	21645	4	1293	7·73
	4637·6	21557	5	1381	7·24
	4655·3	21475	3	1463	6·84
	4680·7	21358	3	1580	6·33
	5030·3	19875	4	3063	3·26
4046·6 (24705 cm^{-1})	4175·8	23941	—	764	13·09
	4222·3	23677	—	1028	9·73
	4286·0	23325	—	1380	7·25
	4301·3	23242	—	1463	6·84
	4322·5	23128	—	1577	6·34

Wenn man in einen Benzolkern statt der Gruppe *C—H* ein Stickstoffatom einführt (Pyridin), so ändert sich an dem Typus des Benzolspektrums nichts; es entstehen einige Verschiebungen der schwächeren Linien, deren Zusammengehörigkeit aber unschwer zu erkennen ist.

Es gibt auch bei analogen Verbindungen Linien, die ihre Anwesenheit scheinbar nur der entsprechenden Substitution zu verdanken

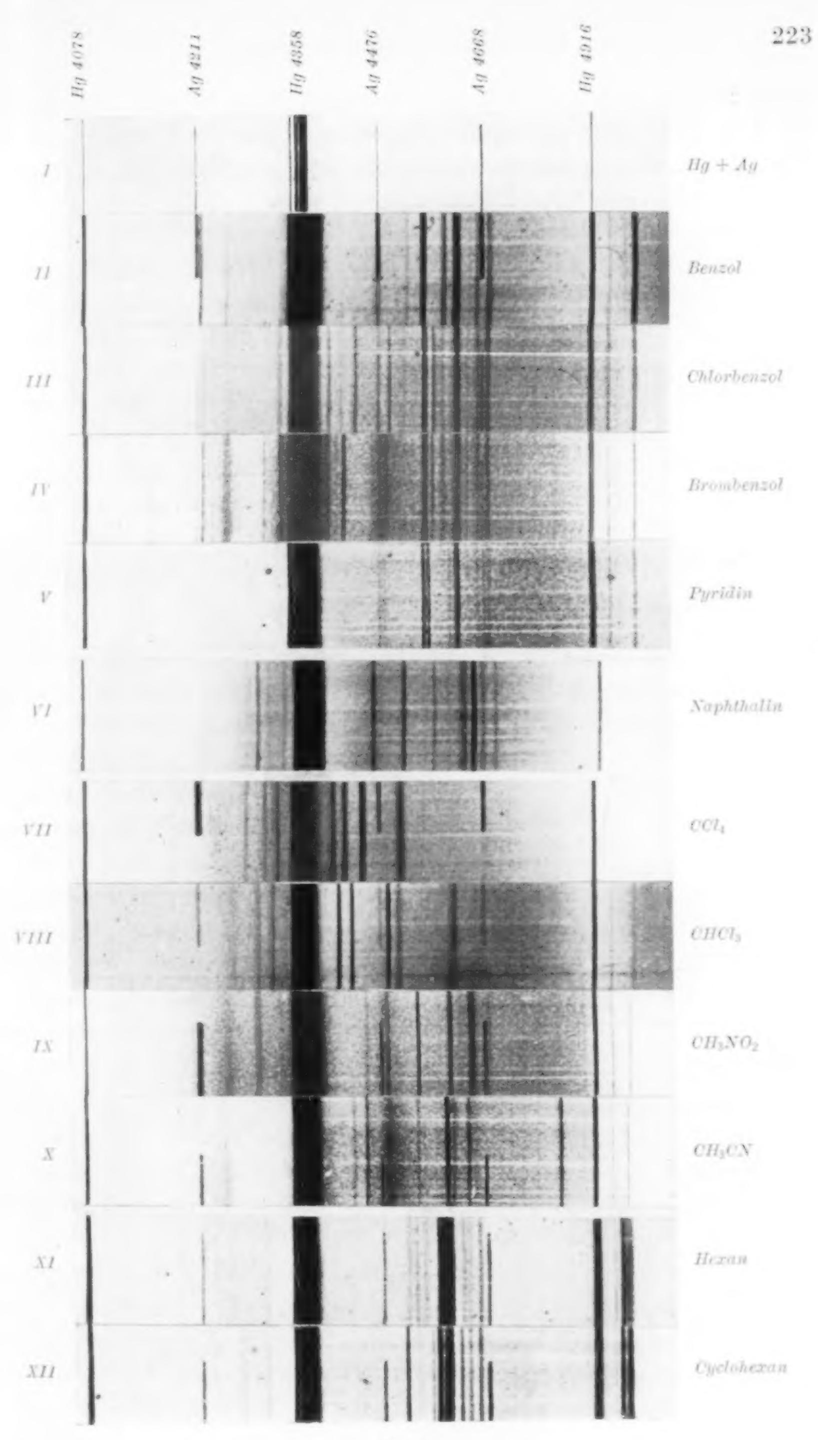

Hg 4078
Ag 4211
Hg 4358
Ag 4476
Ag 4668
Hg 4916
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
Hg + Ag
Benzol
Chlorbenzol
Brombenzol
Pyridin
Naphthalin
CCl_4
$CHCl_3$
CH_3NO_2
CH_3CN
Hexan
Cyclohexan

Fig. 2.

haben: solche zeigen dann keinen Zusammenhang bei ähnlich gebauten Stoffen. Eine ganz andere Struktur des Raman-Spektrums zeigt das Naphthalin, dessen Auswertungsresultate in der Tabelle 3 zusammengefasst sind (siehe auch Fig. 2, VI).

Statt der zwei intensiven Linien bei Benzolderivaten und beim Pyridin tritt hier nur eine intensive Linie auf, die mehr nach den langen Wellen hin verschoben ist. Dicht daneben ist auch eine recht kräftige, ziemlich diffuse Linie zu sehen, die mit den langwelligsten Linien der beiden intensivsten des Benzolkerns ungefähr zusammenfällt. Auch beim Naphthalin fehlt nicht die die *C—H*-Bindung repräsentierende Linie. Das Naphthalin wurde sowohl im geschmolzenen Zustand, als auch in Lösung (Benzol) untersucht, wobei keinerlei Änderung der einzelnen Spektren zu konstatieren war. Auch sorgfältig gereinigtes Naphthalin wurde nach einer Belichtung von einigen Stunden merklich gelblich, so dass die Füllung des Belichtungsgefässes einige Male gewechselt werden musste.

Nitromethan und Acetonitril.

Nitromethan und Acetonitril sind beide klare farblose Flüssigkeiten, die unter der Einwirkung der blauen Strahlen sich nicht merklich verändern. Die Auswertungsresultate der beiden Raman-Spektren sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt. Da jedoch diese beiden Verbindungen als Methanderivate angesehen werden können, so war

Tabelle 4. Nitromethan.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Geschätzte Intensität von 1 bis 5	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})					
	4452·7	22451	3	487	20·53
	4487·3	22227	4	711	14·06
	4539·8	22021	5	917	10·91
	4555·3	21946	1	992	10·08
	4578·1	21837	1	1101	9·08
	4599·1	21737	5	1201	8·33
	4614·6	21664	1	1274	7·85
	4637·4	21558	5	1380	7·24
	4642·5	21534	5	1404	7·12
	4677·4	21374	1	1564	6·39
	5007·5	19965	4	2973	3·36
4046·6 (24705 cm^{-1})					
	4202·9	23786	—	919	10·88
	4285·9	23325	—	1380	7·24
	4290·5	23301	—	1404	7·12

Tabelle 5. Acetonitril.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Geschätzte Intensität von 1 bis 5	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 ($22938\ cm^{-1}$)					
	4431·7	22558	3	380	26·32
	4451·8	22456	4	482	20·75
	4539·3	22023	3	915	10·93
	4592·4	21769	5	1169	8·55
	4605·3	21708	2	1230	8·13
	4633·9	21574	3	1364	7·33
	4832·3	20688	4	2250	4·44
	4999·3	19997	4	2941	3·40

es interessant, ihre Raman-Spektren mit bekannten anderen Methanderivaten zu vergleichen; hier käme in erster Linie der Tetrachlorkohlenstoff und das Chloroform in Betracht.

In der Fig. 2, VII bis X, sind die vier Spektren zum Vergleich nebeneinandergestellt. Wenn man das Spektrum des Tetrachlorkohlenstoffs als typisch für die Methanderivate annimmt, so sollte sich im allgemeinen seine charakteristische Gruppe (drei intensive Linien und ein diffuses Dublett) in anderen Methanderivaten stets erkennbar wiederholen. Beim Chloroform trifft das auch annähernd zu, obwohl hier auch andere Linien auftreten.

Beim Nitromethan ist die Gruppe der drei scharfen Linien auch noch unschwer zu erkennen; auf sie folgt eine diffuse Linie. Beim Nitromethan sind alle analogen Linien nach längeren Wellen hin verschoben.

Das Acetonitrilspektrum zeigt scheinbar keine Analogie zu den eben genannten, das Vorhandensein eines zweiten Kohlenstoffatoms hat zur Folge, dass das Hauptmerkmal der einfachen Methanderivate nicht zu erkennen ist. Auch in der Methanreihe enthalten alle Verbindungen mit einer *C—H*-Bindung eine Raman-Linie etwa 5000 Å (Bezugslinie 4358 Å), welche bei Tetrachlorkohlenstoff bekanntlich fehlt.

Hexan und Cyclohexan.

Hexan und Cyclohexan wurden gewählt, um zu sehen, wie sich das Raman-Spektrum des Hexans bei einem Ringschluss zu Cyclohexan verändert. Die Daten über die Messungsresultate beider Spektren sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt. Aus Aufnahmen

in der Fig. 2, XI und XII, ersieht man, dass die Spektren sehr ähnlich sind; die meisten Linien haben ungefähr dieselbe Lage. Doch zeigen die Tabellen 6 und 7, dass durch den Ringschluss teilweise Verschiebung der stärkeren Hexanlinien sowohl nach den kürzeren als auch nach den längeren Wellen hin erfolgt ist. Statt der üblichen Linie der *C—H*-Bindung gibt es hier ungefähr an derselben Stelle in beiden Fällen ein starkes diffuses Dublett.

Tabelle 6. Hexan.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Geschätzte Intensität von 1 bis 5	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4534·8	22046	1	892	11·21
	4577·9	21838	5	1100	9·09
	4593·4	21764	5	1174	8·52
	4618·8	21645	4	1293	7·73
	4653·5	21483	3	1455	6·87
	4981·1	20071	4	2867	3·48
	4996·1	20011	4	2927	3·42

Tabelle 7. Cyclohexan.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Geschätzte Intensität von 1 bis 5	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4515·7	22137	5	801	12·48
	4534·8	22043	1	895	11·17
	4541·3	22013	1	925	10·81
	4562·8	21909	4	1029	9·72
	4574·1	21856	5	1082	9·24
	4590·8	21776	5	1162	8·60
	4613·1	21671	4	1267	7·89
	4631·1	21588	4	1350	7·41
	4650·6	21498	4	1440	6·94
	4981·4	20071	5	2867	3·49
	5001·8	19989	4	2944	3·39
4046·6 (24705 cm^{-1})	4183·3	23904	—	801	12·48
	4224·2	23673	—	1032	9·69
	4266·2	23438	—	1267	7·89
	4298·3	23261	—	1444	6·92

Schlussfolgerungen.

Für die theoretische Erforschung des RAMAN-Effekts sind natürlich diejenigen Spektren von besonderem Wert, die von möglichst einfach gebauten Molekeln herstammen. Bis jetzt sind das die CCl_4 von $CHCl_3$-Molekeln, deren Spektren von mehreren Forschern ausgewertet sind. Am meisten beansprucht das CCl_4-Spektrum, wegen seines symmetrischen Aufbaues, Interesse. Wenn unsere Vorstellungen über die Oszillationen der Atome in Molekeln zu Recht bestehen, so wäre am aussichtsreichsten bei solchen einfach gebauten Molekeln die theoretische Untersuchung anzuknüpfen.

Noch einfacher ist die CS_2-Molekel, deren Spektrum wir ausgewertet haben, wobei sich nur zwei RAMAN-Linien ergaben, wie aus der Tabelle 8 zu ersehen ist.

Die kurzwelligste der beiden Linien, bezogen auf die blaue *Hg*-Linie, ist viel intensiver; die Molekel des CS_2, welche aus nur drei Atomen besteht, würde vielleicht ein noch wertvolleres Objekt für die theoretische Forschung sein als CCl_4.

Auf der Suche nach einfach gebauten Gruppen wurde das Augenmerk auf das Azidion gelenkt, das aus drei Stickstoffatomen aufgebaut ist; und tatsächlich wurde in gesättigter wässeriger Lösung von Natriumazid neben einem kräftigen kontinuierlichen Spektrum eine sehr schwache RAMAN-Linie bei ~ 4257 Å mit der Frequenzdifferenz ~ 1221 cm^{-1} gefunden.

Tabelle 8. Schwefelkohlenstoff.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Geschätzte Intensität von 1 bis 5	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4486·9	22280	5	658	15·20
	4516·5	22143	4	795	12·58
4046·6 (24705 cm^{-1})	4157·3	24047	—	658	15·20

Ein besonderes Interesse hatte die Untersuchung des Diphenyl- und Triphenylmethans. Beide Verbindungen wurden in methylalkoholischer (beim Diphenylmethan) und in ätherischer Lösung (beim Triphenylmethan) auf die RAMAN-Streustrahlung geprüft. Diphenylmethan gab nur ein sehr intensives kontinuierliches Spektrum, aber

keine Linien. Auch das Triphenylmethan gab schon nach einer Exposition von 15 Minuten einige sehr breite intensive Banden und wiederum keine Linien.

Warum diese beiden Substanzen solch undefinierte Spektren geben, wo andererseits das Naphthalin ein schönes Linienspektrum zeigt, kann bei dem jetzigen, sehr spärlichen Versuchsmaterial noch nicht beantwortet werden.

Es gibt noch ein sehr wichtiges Anwendungsgebiet der Raman-Spektren, nämlich sie geben die Möglichkeit, bei irgendwelchen Substitutionen Stabilitätsunterschiede der Bindungen zu erkennen, wenn nur die entsprechenden Raman-Linien als zu derselben Bindung gehörig festzustellen sind. Die Grösse des Oszillationsquantums kann als Mass für die Stabilität der Bindung gelten, denn je grösser das Quantum ist, desto stabiler (fester) muss die Bindung sein.

Nimmt man z. B. CCl_4 und $CHCl_3$, so sieht man in beiden Spektren (siehe Fig. 2, VII und VIII) eine charakteristische Gruppe aus drei Linien, die augenscheinlich in beiden Stoffen zu denselben Bindungen gehört; nur sind alle drei entsprechenden Linien in dem Chloroform nach den längeren Wellen hin verschoben, doch das bedeutet, dass auch die Oszillationsquanten grösser geworden sind. Durch die Ersetzung eines Chloratoms im CCl_4 durch ein Wasserstoffatom sind die Bindungen, die die erwähnten drei Linien repräsentieren, in Chloroform bedeutend stabiler geworden.

Ein zweites Beispiel möge noch angeführt werden: Hexan und Cyclohexan zeigen sehr ähnliche Spektren mit nur kleinen Wellenlängenunterschieden der entsprechenden Raman-Linien (siehe Fig. 2, XI und XII), aber hieraus folgt sogleich, dass bei dem Hexan durch einen Ringschluss zu Cyclohexan die meisten Bindungen nur kleine Stabilitätsunterschiede aufweisen können.

Aus diesen Beispielen ist zu ersehen, wie die Raman-Spektren der organischen Stoffe sehr wertvolles Material für die Stabilitätsfragen der chemischen Bindungen geben können.

Riga, Photochem. Laborat. d. Universität.

Röntgenanalyse des Chrom—Stickstoffsystems nebst einer orientierenden Konstitutionsuntersuchung des stickstoffhaltigen Ferrochroms.

Von

Ragnar Blix.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 3. 29.)

Durch Erhitzung von Elektrolytchrom in einem Ammoniakstrom hergestellte *Cr—N*-Präparate sind röntgenkristallographisch untersucht worden. Im System kommt eine Phase hexagonaler dichtester Kugelpackung vor, die einer entsprechenden *Fe—N*-Phase analog ist. Diese Phase tritt auch im stickstoffhaltigen Ferrochrom auf. Ausserdem kommt im *Cr—N*-System eine Verbindung *CrN* vor, die durch eine *NaCl*-Struktur gekennzeichnet ist.

Frühere Untersuchungen.

Seitdem das Chrom in den letzten Jahrzehnten zu einer immer ausgedehnteren metallurgischen Anwendung gekommen ist, hat das Problem der Verbindungen dieses Metalls mit Stickstoff an Interesse gewonnen. Bekanntlich hat es sich nämlich herausgestellt, dass geschmolzenes Chrom eine im Vergleich mit Eisen überaus grosse Neigung zur Aufnahme von Stickstoff aus der Luft hat, und dieser absorbierte Stickstoff wird bei der Erstarrung der Schmelze gar nicht oder nur zu einem geringen Teil wieder abgegeben. F. Adcock[1]) hat z. B. neuerdings gefunden, dass reines Eisen, wenn es in einer Stickstoffatmosphäre geschmolzen wird, etwa 0·02% *N* aufnimmt, während Chrom unter ähnlichen Bedingungen 3·19% *N* absorbiert. Adcock hat auch eine Reihe *Fe—Cr*-Legierungen in Stickstoff geschmolzen und dabei festgestellt, dass die Stickstoffabsorption derselben parallel der Chromkonzentration ansteigt.

Diese ternären Legierungen sind bezüglich der chemischen Natur der darin vorkommenden stickstoffhaltigen Phasen bisher nicht näher untersucht worden. Aus den Versuchen von Adcock dürfte jedoch hervorgehen, dass der Stickstoff vorzugsweise an das Chrom gebunden ist. Eine Aufklärung dieser Konstitutionsfrage setzt also die Kenntnis der Natur der binären *Cr—N*-Phasen voraus.

[1]) F. Adcock, J. Iron Steel Inst. **114**, 117. 1926.

Mehrere Forscher haben schon das $Cr—N$-System untersucht. Vor fast 100 Jahren stellte J. LIEBIG[1]) aus erhitztem Chromichlorid und Ammoniak die Verbindung CrN dar, hielt sie aber irrtümlicherweise für metallisches Chrom. Ihre wirkliche Natur wurde später von SCHRÖTTER[2]) festgestellt, der auch fand, dass das Produkt durch Chlor stark verunreinigt war. Auch andere Forscher, die Chromichlorid oder Chromylchlorid CrO_2Cl_2 in Ammoniak oder zusammen mit Nitriden wie Li_3N oder Mg_3N_2 glühten, erhielten Reaktionsprodukte, die nebst Chrom und Stickstoff grössere oder geringere Mengen Chlor, Sauerstoff oder die in den Ausgangsnitriden gebundenen Metalle enthielten.

Reinere Präparate stellten BRIEGLEB und GEUTHER[3]) dadurch her, dass sie metallisches Chrom in einem Ammoniakstrom bis zur Weissglut erhitzten und dann die zurückgebliebenen unvollständig nitrierten Teile des Produkts mittels HCl herauslösten. Sie erhielten dadurch eine gegen chemische Reagenzien sehr widerstandsfähige Substanz, deren Chromgehalt 78·9% betrug. CrN enthält theoretisch 78·8% Cr. Später hat auch J. FERÉE[4]) durch gelinde Glühung eines aus Chromamalgam hergestellten pyrophoren Chrompulvers in Ammoniak dasselbe Nitrid in sehr reinem Zustand erhalten.

Nach UHRLAUB[5]) sollte CrN durch heftiges Glühen in Ammoniak Stickstoff verlieren und dadurch in Cr_3N_2 übergehen, eine Verbindung, die auch G. G. HENDERSON und J. C. GALLETLY[6]) durch Nitrierung von Chrom in Ammoniak bei 850° hergestellt zu haben meinen. Schon UFER[7]) hat bemerkt, dass CrN bei hoher Temperatur, z. B. am Schmelzpunkt des Nickels (1450°), teilweise zerfällt. Das Dissoziationsgleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen ist später von E. BAUR und G. L. VOERMAN[8]) näher untersucht worden. Sie glauben aus ihren Ergebnissen den Schluss ziehen zu können, dass das System $Cr—N$ eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen bildet. Derselben Meinung schliesst sich I. SHUKOW[9]) an, der auch den Gleichgewichtsdruck des Stickstoffs über $Cr—N$-Präparaten bei verschiedenen Temperaturen untersucht hat.

---

[1]) J. LIEBIG, POGG. Ann. **24**. 1831. [2]) A. SCHRÖTTER, Ann. Chem. 37, 148. 1841. [3]) FR. BRIEGLEB und A. GEUTHER, Ann. Chem. **123**, 239. 1862. [4]) J. FERÉE, Bull. Soc. chim. France **25**, 618. 1901. [5]) UHRLAUB, Diss. Göttingen 1859. [6]) G. G. HENDERSON und J. C. GALLETLY, J. Chem. Soc. Ind. **27**, 387. 1908. [7]) C. E. UFER, Ann. Chem. **112**, 28. 1859. [8]) E. BAUR und G. L. VOERMAN, Z. physikal. Chem. **52**, 473. 1905. [9]) I. SHUKOW, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**, 457. 1908. **42**, 40. 1910.

Aus dem obigen dürfte hervorgehen, dass diese früheren Untersuchungen des $Cr—N$-Systems zu einer vollständigen Kenntnis desselben bei weitem nicht geführt haben. Eine erneute Untersuchung scheint daher geboten. Ich habe nun eine solche ausgeführt, wobei in erster Linie die röntgenkristallographischen Methoden benutzt worden sind.

Dass die Röntgenmethoden sich in diesem Falle gut eignen würden, konnte vermutet werden. A. E. van Arkel[1]), sowie K. Becker und F. Ebert[2]) haben nämlich bei der Röntgenanalyse der dem $Cr—N$-System nahestehenden Systeme $Sc—N$, $Ti—N$ und $V—N$ nur Phasen der einfachen Struktur des Natriumchlorids angetroffen. G. Hägg[3]) hat auch neuerdings im $Fe—N$-System die Existenz einer Verbindung Fe_4N festgestellt, in der die Fe-Atome in einem Gitter regulärer dichtester Kugelpackung geordnet sind, weshalb sie bezüglich ihrer Struktur in einer einfachen Beziehung zu den Verbindungen ScN, TiN und VN stehen dürfte. Ausserdem kommt im $Fe—N$-System eine Phase hexagonaler dichtester Kugelpackung vor, die ein ziemlich ausgedehntes Homogenitätsgebiet hat. Die Stickstoffatome scheinen in dieser Phase zwischen den Eisenatomen willkürlich eingelagert zu sein. Nur am stickstoffreichsten Ende des Homogenitätsgebiets scheinen sie eine regelmässige Gruppierung einzunehmen, und die Symmetrie sinkt dadurch auf eine niedrigere, wahrscheinlich die rhombische herab. Diese letztere Phase stellt die Verbindung Fe_2N dar.

Die Röntgenanalyse des $Cr—N$-Systems hat nun tatsächlich ergeben, dass auch in diesem nur Phasen dichtester Kugelpackung vorhanden sind, und zwar tritt, wie wir sehen werden, hier teils eine hexagonale Phase um etwa Cr_2N in einem ziemlich ausgedehnten Konzentrationsintervall auf, teils kommt auch die Verbindung CrN vor, die $NaCl$-Struktur hat.

Herstellung und Analyse der $Cr—N$-Präparate. Röntgenanalyse.

In einem Quarzschiffchen eingewogenes feingepulvertes Elektrolytchrom, das 99·6% Cr enthielt (Verunreinigungen wahrscheinlich Wasserstoff und möglicherweise auch etwas Sauerstoff), wurde in einem Strom von Ammoniak, das von Feuchtigkeit und Sauerstoff

[1]) A. E. van Arkel, Physica 4, 286. 1924. [2]) K. Becker und F. Ebert, Z. Physik 31, 268. 1925. [3]) G. Hägg, Nature 1928, May 26, Sept. 1, Dez. 22. Diss. Stockholm 1929. Vgl. auch R. Brill, Z. Kristallogr. 68, 379. 1928. A. Osawa und S. Iwaizumi, Z. Kristallogr. 69, 26. 1928.

gereinigt war, in einem Widerstandsrohrofen auf 800° erhitzt. Die Temperatur des Pulvers wurde mittels eines Thermoelements gemessen.

Durch Wägen des Schiffchens vor und nach der Nitrierung konnte die Stickstoffaufnahme des Pulvers in einfacher Weise festgestellt werden. Obgleich das Pulver während des Nitrierens nach Erkalten dann und wann herausgenommen und vorsichtig umgeschaufelt wurde, konnte doch vorausgesehen werden, dass der Stickstoff im Präparat, solange dasselbe nicht gesättigt war, nicht gleichmässig verteilt sein

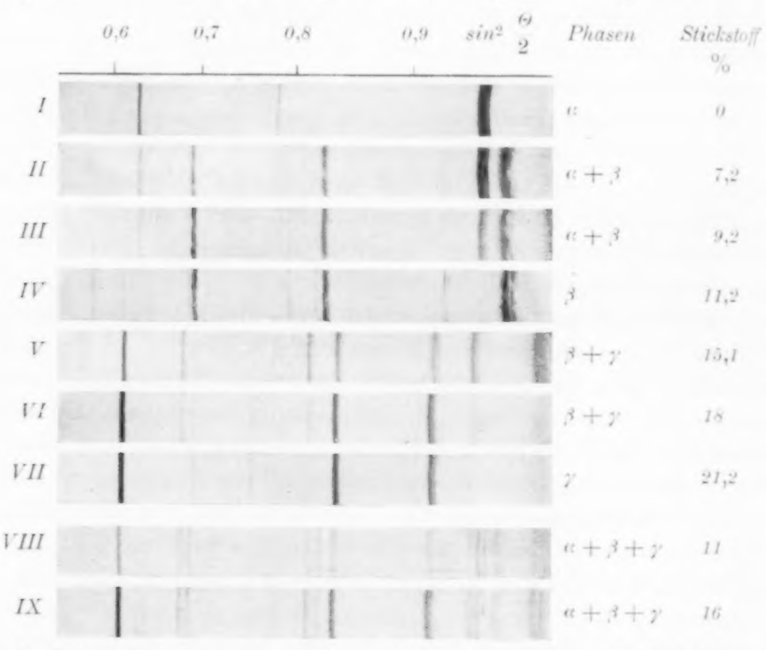


Fig. 1. Pulverphotogramme von Chrom-Stickstoffpräparaten. *Cr-K*-Strahlung.

konnte. Das Gas diffundiert ja in die Körner von aussen her hinein, so dass während der Nitrierung die äusseren Schichten derselben an Stickstoff reicher als die inneren werden müssen. Um die Konzentration auszugleichen, wurden deswegen die Pulver in evakuierten Quarzröhren eingeschmolzen und 1 Stunde bei 1100° getempert. Der Chromgehalt wurde dann durch Analyse festgestellt.

Von einer Reihe in dieser Weise hergestellten *Cr—N*-Präparaten wurden nach der Fokusierungsmethode Pulverphotogramme aufgenommen, von welchen die der am meisten abgebogenen Interferenzen in der Fig. 1 wiedergegeben sind. Aus ihnen geht unzwei-

deutig hervor, dass im $Cr—N$-System zwei intermediäre Phasen auftreten. Die Röntgenbilder zeigen auch, dass sie etwa 11 bzw. 21% N enthalten. Die Linien der ersteren Phase verschieben sich gegen geringeren Abbeugungswinkel hin, wenn der Stickstoffgehalt ein Intervall oberhalb etwa 11% überschreitet, d. h. die Phase ist homogen innerhalb eines ziemlich ausgedehnten Konzentrationsgebiets.

Die Interferenzen dieser Phase stimmen völlig mit denen eines hexagonalen Elements dichtester Kugelpackung überein. Die Linien der anderen $Cr—N$-Phase haben in sämtlichen Photogrammen eine und dieselbe Lage und stehen bezüglich Lage und Intensität mit einer $NaCl$-Struktur völlig in Einklang. Die Interferenzen des Chroms haben in den Photogrammen der unvollständig nitrierten Präparate genau dieselbe Lage wie im Photogramm des reinen Chroms. Die Löslichkeit des Stickstoffs in der Chromphase ist also sehr gering. Der Kürze wegen werden im folgenden die Chromphase mit α, die hexagonale Kristallart mit β und das reguläre Nitrid mit γ bezeichnet.

Die hexagonale $Cr—N$-Phase.

Die 11 bzw. 16% N enthaltenden Pulver, die zuerst untersucht wurden, ergaben die Photogramme der Fig. 1, VIII und IX. Obwohl diese Pulver wie die anderen getempert waren, treten hier die Linienreihen sämtlicher drei Kristallarten des Systems gleichzeitig auf. Die Interferenzen der β-Phase sind sogar doppelt. Die Ursache ist offenbar die, dass die Partikelgrösse des Ursprungsmaterials schwankt. Die kleineren Körner werden vollständiger nitriert als die grösseren. Bei dem Tempern stellt sich daher in den ersteren ein Gleichgewicht zwischen γ-Phase und an Stickstoff gesättigter β-Phase ein, während in den letzteren α-Phase und an Chrom gesättigte β-Phase koexistieren. Die doppelten Linien der β-Phase in den Photogrammen gewinnen dadurch eine Erklärung.

Um gleichmässigere Präparate herzustellen, wurde durch Sieben ein Chrompulver hergestellt, das aus annähernd gleich grossen Körnern von etwa 0·1 mm Durchmesser bestand. Von diesem Pulver wurden Proben von etwa 2 g, wie oben angegeben, bei 800° nitriert, wobei die Stickstoffaufnahme durch Wägen festgestellt wurde. In $^1/_2$ Stunde nahm das Pulver 4·8% N auf, und in 34 Stunden stieg der Stickstoffgehalt auf 15·1%. Mehrmals während des Nitrierens wurde das die Probe enthaltende Schiffchen in den kalten Teil des Ofenrohres hinausgeschoben und das Pulver nach Erkalten umgeschaufelt. Um die Stick-

stoffkonzentration innerhalb der Proben auszugleichen, wurden sie nach der Nitrierung etwa 3 Stunden bei 1250° bis 1300° im Vakuum geglüht.

Die Photogramme IV und V der Fig. 1 sind von derartig hergestellten Proben aufgenommen. Das erstere zeigt nur die Interferenzen der β-Phase. Die Linien haben aber genau dieselbe Lage wie in den Photogrammen II und III, die von Präparaten herrühren, wo die β-Phase mit der α-Phase koexistiert; d. h. bei 11·2% N befindet sich noch die β-Phase mit unnitriertem Chrom im Gleichgewicht. 11·2% N liegt also dicht unterhalb des niedrigeren Grenzwertes der Stickstoffkonzentration der β-Phase. 15·1% N übersteigt andererseits erheblich den oberen Sättigungswert der Stickstoffkonzentration, da im Photogramm V des 15%igen Präparats die Linien der γ-Phase kräftig hervortreten. Es kann daraus geschlossen werden, dass das Homogenitätsgebiet der β-Phase nahe an der der Formel Cr_2N entsprechenden Stickstoffkonzentration, 11·9%, liegt.

Die Röntgendaten der β-Phase sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. I bezeichnet die Intensität der Interferenzen; s.s. = sehr schwach, s. = schwach, m. = mittelstark, st. = stark und s.st. = sehr stark. θ ist der Abbeugungswinkel und $h_1 h_2 h_3$ die MILLERschen Indices der reflektierenden Netzebenen. Die Photogramme sind mit $Cr—K$-Strahlung aufgenommen; $\lambda_{\alpha_1} = 2·285$ Å, $\lambda_{\alpha_2} = 2·289$ Å, $\lambda_{\beta} = 2·081$ Å.

Tabelle 1. Pulverphotogramm der hexagonalen $Cr—N$-Phase. $Cr—K$-Strahlung.

I beob.	I ber.	Strahlung	$h_1 h_2 h_3$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
s.s.	—	β	1 0 0	0·192	0·192
s.s	—	β	0 0 2	0·222	0·223
m.	16	α	1 0 0	0·231	0·231
m.	—	β	1 0 1	0·247	0·248
m.	17	α	0 0 2	0·266	0·267
st.	68	α	1 0 1	0·298	0·298
s.	—	β	1 0 2	0·413	0·412
m.	12	α	1 0 2	0·498	0·498
s.	—	β	1 1 0	0·575	0·577
s.	—	β	1 0 3	0·693	0·693
st.	24	α	1 1 0	0·696	0·694
s.	—	β	1 1 2	0·796	0·795
st.	36	α	1 0 3	0·832	0·832
s.	6	α_1	2 0 0	0·924	0·924
s.		α_2	2 0 0	0·927	0·927
st.	48	α_1	1 1 2	0·960	0·960
st.		α_2	1 1 2	0·963	0·963

Die berechneten Intensitäten sind aus der Formel

$$I = |S|^2 \cdot \frac{Z\,(1+\cos^2\theta)}{\sin^2\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}}$$

erhalten, wo S der Strukturfaktor, Z der Häufigkeitsfaktor und θ der Abbeugungswinkel ist.

In der den berechneten $\sin^2\frac{\theta}{2}$-Werten zugrunde liegenden quadratischen Form $\sin^2\frac{\theta}{2} = A\,(h_1^2 + h_1 h_2 + h_2^2) + B h_3^2$ sind die folgenden Konstanten benutzt worden:

	Strahlung	A	B
An Chrom gesättigte β-Phase	α_1	0·2305	0·0663
	α_2	0·2315	0·0665
	β	0·1910	0·0549
An Stickstoff gesättigte β-Phase	α_1	0·2268	0·0652
	α_2	0·2277	0·0654
	β	0·1882	0·0540

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten $\sin^2\frac{\theta}{2}$-Werten ist, wie ersichtlich, gut. Ebenso stimmen die geschätzten Werte der relativen Intensität mit den berechneten gut überein. Die Parameterwerte des Gitters betragen bei dem unteren Grenzwert der Stickstoffkonzentration $a_1 = 2{\cdot}747$ Å, $a_3 = 4{\cdot}439$ Å, $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}616$ und bei dem oberen $a_1 = 2{\cdot}770$ Å, $a_3 = 4{\cdot}474$ Å, $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}615$. Das Achsenverhältnis bleibt also bei der Erweiterung des Gitters durch die hinzutretenden Stickstoffatome annähernd konstant.

Es ist von Interesse, die Gittergrösse mit derjenigen der von Hägg untersuchten analogen *Fe—N*-Phase zu vergleichen. Das Volumen des Elementarprismas ist bei der unteren Grenzkonzentration der *Fe—N*-Phase, d. h. bei etwa 25 Atomprozent Stickstoff, 27·4 Å^3 und bei der oberen — etwa 33 Atomprozent Stickstoff — 29·6 Å^3. Die entsprechenden Grössen der hexagonalen *Cr—N*-Phase sind 29·0 Å^3 bzw. 29·7 Å^3. Die Volumzunahme des Prismas der *Fe—N*-Phase ist also erheblich grösser, als die der *Cr—N*-Phase. Das Homogenitätsgebiet der letzteren dürfte deswegen bedeutend enger sein; wahrscheinlich beträgt es nicht 2 Atomprozent. Da die *Cr*-Atome in

den Legierungen ein nur ganz wenig grösseres Volumen als die *Fe*-Atome einnehmen[1]), so kann auch aus den obigen Gitterdimensionen geschlossen werden, dass das Homogenitätsgebiet der hexagonalen *Cr*—*N*-Phase hauptsächlich oder vielleicht völlig unterhalb der der Formel Cr_2N entsprechenden Stickstoffkonzentration liegt. Möglicherweise fällt die obere Sättigungskonzentration des Stickstoffs mit Cr_2N zusammen.

Eine Aufteilung der Interferenzlinien im Photogramm der an Stickstoff gesättigten *Cr*—*N*-Phase in Analogie mit dem Befund Häggs für die entsprechende *Fe*—*N*-Phase ist in den Photogrammen nicht zu entdecken. Etliche äusserst schwache Extralinien treten freilich in einigen der Photogramme auf. Während aber die normalen Interferenzen wegen der durch die hohe Glühtemperatur der Präparate bewirkten Grobkörnigkeit des Pulvers eine etwas diskontinuierliche Struktur haben, sind diese Extralinien diffus. Sie können daher wahrscheinlich der *Cr*—*N*-Phase nicht zugeschrieben werden, sondern rühren offenbar von irgendeiner Verunreinigung, Oxyd oder dergleichen her. Es ist also in den Photogrammen nichts vorhanden, was auf eine regelmässige Gruppierung der Stickstoffatome hindeutet. Dieselben sind wahrscheinlich in den Hohlräumen des hexagonalen dicht gepackten Chromgitters willkürlich eingelagert.

Die kubische Verbindung *CrN*.

Wenn die Nitrierung des Chrompulvers auf längere Zeit ausgedehnt wurde, näherte sich der Stickstoffgehalt asymptotisch einem Grenzwert. Die Stickstoffaufnahme vollzog sich zuletzt äusserst langsam. Um das Endprodukt rein zu erhalten, wurde deswegen nach den Anweisungen von Briegleb und Geuther ein bis 20% *N* nitriertes Präparat mit Salzsäure 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das unvollständig nitrierte Chrom ging dabei in Lösung. Der sorgfältig gewaschene und getrocknete Rückstand wurde dann bei 800° während 5 Stunden einer erneuten Nitrierung unterworfen, zeigte aber danach keine Gewichtszunahme. Das Pulver wurde fein gerieben und während 4 Stunden nochmals nitriert. Sein Gewicht blieb aber konstant. Das Präparat war also an Stickstoff völlig gesättigt.

Das Reaktionsprodukt, ein schweres schwarzes Pulver, erwies sich als in allen Hinsichten mit dem von Briegleb und Geuther

[1]) Vgl. A. Westgren, G. Phragmén und Tr. Negresco, J. Iron Steel Inst. **117**, 383. 1928.

beschriebenen Chromnitrid identisch. Als Mittel zweier Analysen ergab sich der Chromgehalt zu 78·74%. Die theoretische Chromkonzentration der Verbindung *CrN* ist 78·78%.

Wie die Fig. 1, VII zeigt, ist das Pulverphotogramm dieser Substanz einfach. Die $\sin^2 \frac{\theta}{2}$-Werte, sowie die geschätzte relative Intensität der Interferenzen werden in der Tabelle 2 angegeben. Dieselben stehen, wie ersichtlich, damit völlig in Einklang, dass diese Phase *NaCl*-Struktur hat. Σh^2 bezeichnet die Summe der Quadrate der MILLERschen Indices.

Der Gitterparameter beträgt 4·140 Å. Das spez. Gewicht berechnet sich demgemäss zu 6·1. Pyknometrisch wurde die Dichte zu 5·9 bestimmt. Die Abweichung dürfte durch die Schwierigkeit, die Dichte winziger Mengen einer pulverförmigen Substanz genau zu bestimmen, erklärt werden können.

Tabelle 2.
Pulverphotogramm der Verbindung *CrN*. *Cr—K*-Strahlung.

I beob.	*I* ber.	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Σh^2	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\Sigma h^2}$
s.	—	β	0·1895	3	0·06317
st.	60	α	0·2285	3	0·07617
m.	—	β	0·2530	4	0·06325
st.	98	α	0·3060	4	0·07650
s.	—	β	0·5065	8	0·06331
s.st.	115	α	0·6110	8	0·07638
s.s.	—	β	0·6950	11	0·06318
s.s.	—	β	0·7580	12	0·06317
st.	69	α_1	0·8375	11	0·07614
st.		α_2	0·8405	11	0·07641
st.	77	α_1	0·9140	12	0·07617
st.		α_2	0·9170	12	0·07642

Stickstoffhaltiges Ferrochrom.

Von einem Stahlwerk wurde ein Stück von einem Ferrochrom erhalten, das wegen seines Stickstoffgehalts als untauglich verworfen worden war. Es enthielt 60·3% *Cr*, 2·4% *N*, 0·70% *Mn*, 2·00% *Si* und 0·21% *C*.

Diese Legierung wurde teils mikroskopisch, teils röntgenanalytisch untersucht. In dem mit Salzsäure geätzten Schliff konnten wenigstens drei verschiedene Phasen entdeckt werden. Primär ausgeschieden ist eine ziemlich dunkel gefärbte Phase in der Form von Kriställchen

abgerundeter Begrenzung. Diese Körner sind meistens mit einer helleren Phase umsäumt, die in reichlicher Menge vorkommt. Im Inneren der dunkleren primären Phase können auch äusserst feine helle Lamellen wahrgenommen werden, die offenbar nach dem Erstarren ausgeschieden sind. Diese Lamellen bestehen wahrscheinlich aus derselben Substanz, wie die sekundär gebildete hellere Phase. Diese Kristallarten sind in einer Grundmasse eingebettet, die das typische, durch Ätzen etwas aufgerauhte Aussehen des Ferrits hat. Die Grundmasse dürfte also, wie erwartet werden konnte, aus α-Phase, d. h. aus einer festen Lösung von *Fe* in *Cr* bestehen.

In den Pulverphotogrammen des Ferrochroms traten auch die Interferenzen der α-Phase auf. Daneben war eine Reihe anderer Linien zu sehen. Sämtliche Interferenzen waren aber verwischt und undeutlich. Wegen zu rascher Abkühlung des Ferrochroms nach der Herstellung, worauf Seigerungen im Produkt hindeuteten, waren die Phasen offenbar nicht in vollständigem Gleichgewicht. Es wurde deswegen eine Probe der Legierung während $1^1/_2$ Stunden bei 1300° im Vakuum erhitzt und dann langsam abgekühlt. Bei mikroskopischer Untersuchung dieser Probe erwies sich ihre Struktur als ziemlich unberührt von der Wärmebehandlung; dieselben Phasen waren noch zu sehen. Die Seigerungen waren aber etwas weniger hervortretend. Die Linien der Pulverphotogramme waren auch jetzt erheblich schärfer.

In den Photogrammen konnten ausser den Interferenzen der α-Phase auch diejenigen der β-*Cr*—*N*-Phase wahrgenommen werden. Sie waren aber ein klein wenig nach grösseren Abbeugungswinkeln hin verschoben, was wahrscheinlich auf eine teilweise Substitution des Chroms durch die kleineren Eisenatome zurückzuführen ist. Die Parameter waren $a_1 = 2{\cdot}747$ Å und $a_3 = 4{\cdot}434$ Å.

Ausser den beiden erwähnten Linienreihen war eine ganze Menge anderer Interferenzen zu sehen, von denen einige ziemlich kräftig waren. Diese stammen offenbar von der dritten Phase der Legierung her. Eine Identifizierung derselben konnte jedoch nicht durchgeführt werden. Es konnte auch nicht entschieden werden, welche von den beiden in der Grundmasse eingebetteten Phasen die hexagonale *Cr*—*Fe*—*N*-Phase darstellt. Das untersuchte Ferrochrom stellt ja ein quaternäres Produkt dar. Um seine Konstitution völlig zu erforschen, müssen erst die beiden ternären Systeme *Fe*—*Cr*—*N* und *Fe*—*Cr*—*Si* untersucht werden. Eine Röntgenanalyse des ersteren Systems ist im hiesigen Institut geplant worden.

Zusammenfassung.

Eine Röntgenanalyse einer Reihe durch Nitrierung von Chrom mit Ammoniak hergestellter *Cr—N*-Präparate verschiedenen Stickstoffgehalts hat ergeben, dass im *Cr—N*-System zwei intermediäre Phasen auftreten.

Die eine Phase ist homogen innerhalb eines ziemlich ausgedehnten Konzentrationsintervalls, das wahrscheinlich 33 Atomprozent *N* in sich einschliesst. Die Chromatome dieser Phase sind in einem hexagonalen Gitter dichtester Kugelpackung geordnet, und die Stickstoffatome sind wahrscheinlich in den Hohlräumen dieses Gitters willkürlich eingelagert. Die Gittergrösse wächst mit steigendem Stickstoffgehalt von

$$a_1 = 2{\cdot}747\ \text{Å},\ a_3 = 4{\cdot}439\ \text{Å}\ \text{und}\ \frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}616$$

auf

$$a_1 = 2{\cdot}770\ \text{Å},\ a_3 = 4{\cdot}474\ \text{Å}\ \text{und}\ \frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}616$$

(mittlere Fehler der Parameterwerte etwa 0·002 Å).

Die andere Phase, die der Verbindung *CrN* entspricht, hat *NaCl*-Struktur. Der Gitterparameter beträgt 4·140 Å (mittlerer Fehler etwa 0·001 Å).

In den Photogrammen eines stickstoffhaltigen Ferrochroms mit 60·3% *Cr*, 2·4% *N*, 2·00% *Si* und 0·21% *C* waren unter vielen anderen Interferenzen diejenigen der hexagonalen *Cr—N*-Phase zu sehen, weshalb es wahrscheinlich ist, dass der Stickstoff des Ferrochroms hauptsächlich an diese Phase gebunden ist.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Westgren, bin ich für die Anregung dieser Arbeit und für seinen wertvollen Beistand ratlich und tatlich zum grössten Dank verpflichtet.

Stockholm, Inst. f. allgem. u. anorgan. Chemie der Universität.
Metallographisches Institut.
März 1929.

Über die Doppelbrechung von gedehntem Kautschuk.

Von

W. C. van Geel und J. G. Eymers.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 4. 29.)

Es wird eine Beziehung zwischen Doppelbrechung und elastischer Spannung beim Kautschuk angegeben. Die Doppelbrechung lässt sich mittels einer Formel als Funktion der Spannung beschreiben bis zu einer gewissen Grenzspannung, bei der eine Proportionalität zwischen Doppelbrechung und Spannung anfängt. Bei dieser Grenzspannung ist die Dehnung 70%; es ist bemerkenswert, dass gerade bei dieser Dehnung eine Röntgenaufnahme am Kautschuk anfängt, Faserdiagramme zu zeigen.

Die Doppelbrechung von gedehntem Kautschuk ist schon früher von Bjerkèn[1]) und Rossi[2]) gemessen worden. Sie fanden kein allgemein gültiges Gesetz für die Doppelbrechung in Abhängigkeit der Spannung.

Es schien uns also nicht ohne Wert, diese Messungen noch einmal genau auszuführen, besonders weil es bei dem heutigen Stand der Technik möglich ist, Kautschuk zu verfertigen, der nur wenig Licht absorbiert, wodurch man nicht mit ganz dünnen Platten zu arbeiten braucht.

Die Messungen wurden zuerst angefangen mit nicht vulkanisiertem plastischem Kautschuk, der zu dünnen Platten gewalzt war. Nachher wurde mit einem Kautschuk gearbeitet, der durch Eintrocknen von reinem Latex erhalten war.

Im folgenden werden wir zwischen plastischem und elastischem Kautschuk unterscheiden. Unter plastischem Kautschuk verstehen wir einen Kautschuk, der bei Belastung (siehe unten) keine endliche Deformation bekommt, sondern dessen Dehnung eine Funktion der Zeit ist („Fliessen"). Unter elastischem Kautschuk verstehen wir einen Kautschuk, der bei bestimmter Belastung nach kurzer Zeit eine bestimmte Deformation bekommt. Bei Entlastung kehrt dieser Kaut-

---

[1]) Bjerkèn, Ann. Phys. **43**, 808. 1891. [2]) P. Rossi, Rend. di Napoli **16**, (3), 125, 142. 1910. Cimento (5) **20**, 226, 268. 1910. (6) **2**, 151. 1911. Beibl. Phys. **35**, 206, 364. **36**, 67. Fortschr. Phys. **2**, 394. 1910.

schuk in kurzer Zeit in seinen ursprünglichen Zustand zurück, während der plastische Kautschuk bei Entlastung deformiert bleibt und nur nach längerer Zeit (oft Tage) in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt.

A. Der plastische Kautschuk.

Von diesem Kautschuk wurden zuerst die elastischen Eigenschaften untersucht. Auf einem Stückchen Kautschuk wurde mit Tinte ein kleines Rechteck gezeichnet. Der Kautschuk wurde in eine Aufhängevorrichtung gebracht und mittels einer Schale mit Gewichten belastet. Bei einer bestimmten Belastung wurden Länge- und Breiteänderung des Rechtecks gemessen und zugleich auch die Dicke der

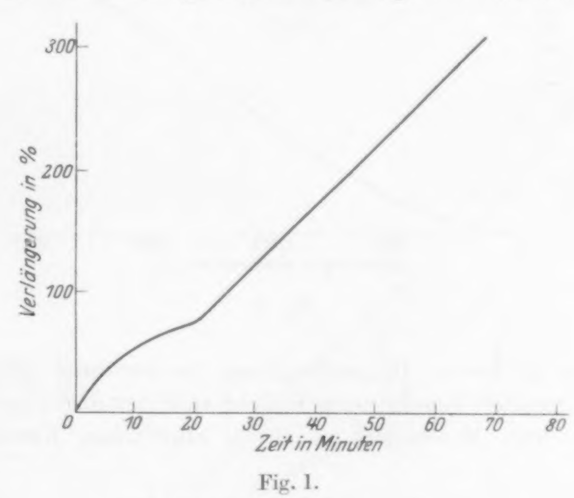


Fig. 1.

Platte (mit einem Schraubenmikrometer). Es zeigte sich nun, dass Länge, Breite und Dicke sich mit der Zeit änderten, wenn die Schale mit einem konstanten Gewicht belastet war. Es stellte sich kein Gleichgewicht ein, sondern der Kautschuk dehnte sich bis zum Brechen. Nur für sehr kleine Belastung stellt sich ein Gleichgewicht ein. Fig. 1 gibt die Änderung der Länge mit der Zeit. Die Längezunahme pro Zentimeter ist, ausgenommen im Anfang, wo der Kautschuk noch elastisch ist, eine lineare Funktion der Zeit. Dasselbe ergab sich für die Dicke- und Breiteabnahme.

Die Doppelbrechung wurde mittels einem Babinet-Kompensator gemessen. Lichtquelle war eine Quecksilberlampe, von der mittels Filter das grüne Licht entnommen wurde.

Fig. 2 gibt die Doppelbrechung als Funktion der Belastung pro Quadratzentimeter (Spannung). Die Doppelbrechung ist stets eine lineare Funktion der Spannung, ausgenommen im Anfang, bei kleinen Spannungen, bei denen der Kautschuk noch elastische Eigenschaften zeigt. Dieser Kautschuk zeigt also eine gewisse Übereinstimmung mit einer Flüssigkeit; wie bekannt, geben gewisse Flüssigkeiten, in denen

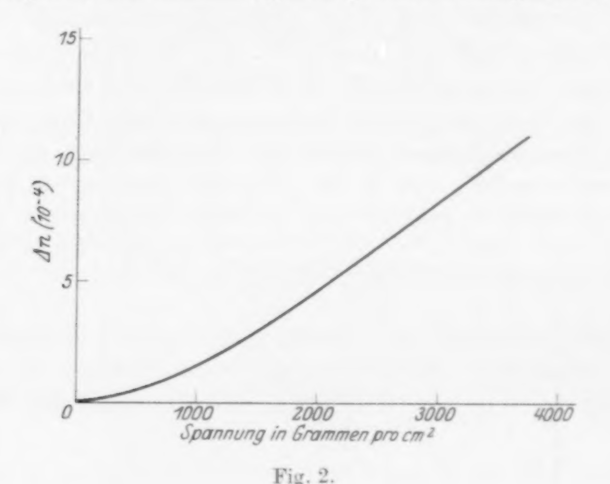


Fig. 2.

Spannungen auftreten, Doppelbrechung, proportional mit der Spannung. Da uns diese Erscheinungen nicht an erster Stelle interessierten, haben wir neue Messungen an einem elastischen Kautschuk ausgeführt.

B. Der elastische Kautschuk.

Dieser Kautschuk war durch Eintrocknen von Latex erhalten und zeigte sich sehr elastisch. Bei Belastung änderten Länge, Breite Dicke und Doppelbrechung sich nur in erster Zeit. Das Gleichgewicht stellt sich in einer kurzen Zeit ein, die zwar abhängig von der Belastung, aber nie grösser als 3 Minuten war (bei grossen Belastungen). Fig. 3 zeigt die Änderung der Länge mit der Zeit. Weil jetzt ein Arbeiten unter definierten Umständen möglich war, hat es Bedeutung, die Doppelbrechung als Funktion der Spannung zu messen. Bei diesen Messungen wurde für jede Messung eine neue Kautschukplatte genommen. Eine Platte, die schon einmal belastet gewesen ist, zeigt, wenn sie aufs neue belastet wird, eine grössere Doppelbrechung, als eine frische Platte bei derselben Spannung. Das Resultat dieser Mes-

sung zeigt Fig. 4. Das Vorzeichen der Doppelbrechung ist positiv. Die in dieser Figur angegebenen Kurven beziehen sich auf Platten

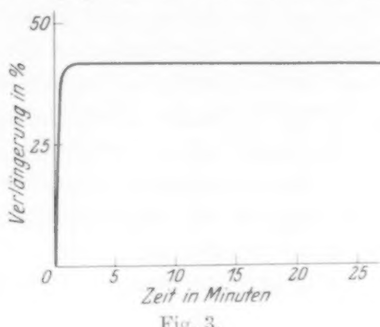


Fig. 3.

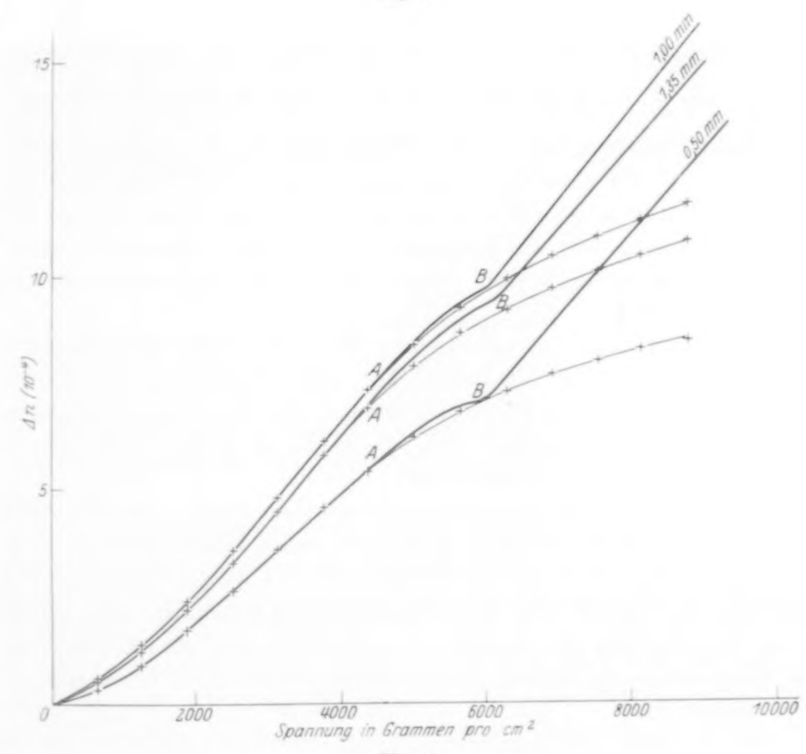


Fig. 4.

mit verschiedenen Anfangsdicken. Die Grösse der Doppelbrechung pro Einheit der Schichtdicke ist also nicht unabhängig von der Anfangsdicke; dies rührt von oxydierten Schichten an der Oberfläche her;

dadurch ist die wirksame Dicke jedesmal um einen gewissen Betrag zu gross gemessen.

Weil aber die Kurven alle aufeinander zu reduzieren sind durch eine proportionale Änderung der Ordinate, hat diese ungenaue Dickemessung für die Form der Kurve keine Bedeutung, nur die Grösse der Doppelbrechung ist bis auf einen gewissen Faktor bekannt. Die Form der Kurve ist wesentlich. Sie hat sehr viel Ähnlichkeit mit der Kurve, welche die Beziehung zwischen Doppelbrechung und Feldstärke bei flüssigen Kristallen im Magnetfeld angibt, und die von L. S. Ornstein[1]) abgeleitet worden ist.

Diese Beziehung wird gegeben durch die Formel:

$$\Delta\varepsilon = A\left(1 - \frac{3}{b}\,\mathrm{coth.}\,b + \frac{3}{b^2}\right).$$

In dieser Formel ist $\Delta\varepsilon$ die Änderung der Doppelbrechung $b = \frac{\mu H}{kT}$, wo μ das magnetische Moment eines Teilchens der flüssigkristallinen Substanz ist, H das Magnetfeld, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur und A eine Konstante ist.

L. S. Ornstein stellte sich bei der Ableitung dieser Formel auf den Standpunkt, dass die flüssigen Kristalle aus anisotropen Molekülen zusammengestellt sind, welche durch das Magnetfeld parallel gerichtet werden.

Diese Richtung von anisotropen Molekülen tritt wahrscheinlich auch bei Dehnung von Kautschuk auf. Hier können wir b aus obenstehender Formel einen Wert proportional der Spannung zuerkennen (bei konstanter Temperatur). Für jede Dicke ist in Fig. 4 eine theoretische Kurve (+ + +) eingetragen[2]).

Man sieht, dass die Form der theoretischen Kurve mit der experimentellen Kurve bis zu einer gewissen Grenze übereinstimmt (B in der Figur). Bei B fängt Linearität zwischen Doppelbrechung und Spannung an, gerade wie beim plastischen Kautschuk. Die Abweichung der Kurven im Bereich $A \rightarrow B$ rührt wohl davon her, dass der neue, bei B eintretende Zustand sich schon früher ein wenig geltend macht.

Der Zustand, wo Linearität anfängt, tritt für jede Platte, unabhängig von der Anfangsdicke, bei derselben Spannung auf (etwa

[1]) L. S. Ornstein, Ann. Phys. **74**, 445. 1924. [2]) Diese Form der Doppelbrechungskurve kommt auch vor bei gedehntem Celluloid. Siehe Ambronn-Frey, Polarisationsmikroskop, S. 175.

6 kg pro Quadratzentimeter). In diesem Zustand ändern sich Länge, Breite, Dicke und Doppelbrechung wieder mit der Zeit, gerade wie beim plastischen Kautschuk.

Die Verlängerung pro Zentimeter als Funktion der Spannung wurde zugleich gemessen; das Resultat gibt Fig. 5. Die Kurve hat eine ziemlich ähnliche Gestalt wie die Kurve der Fig. 4. Auch hier fängt bei derselben Spannung von 6 kg pro Quadratzentimeter ein linearer Verband zwischenVerlängerung und Spannung an. Die Verlängerung beträgt alsdann etwa 70% für jede gemessene Platte. Bei

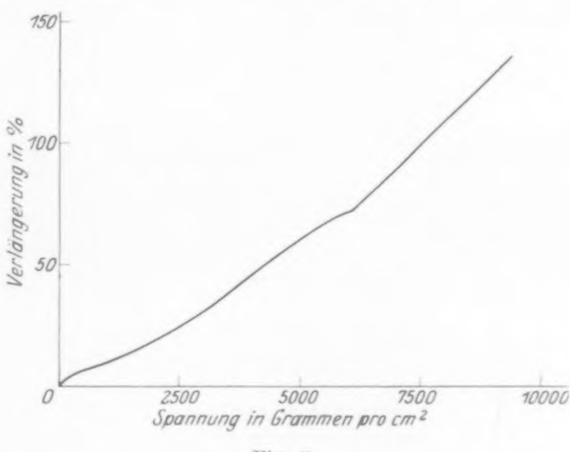


Fig. 5.

den Messungen am plastischen Kautschuk trat Linearität ebenso auf bei einer Dehnung von 70%, nur war hier die dazu benötigte Spannung sehr klein.

Diese Dehnungsgrenze von 70% scheint also eine charakteristische Grösse zu sein für reinen Kautschuk. Diese Grenze wird wohl abhängig sein von der Zusammensetzung des Kautschuks und von der Temperatur.

Es ist bemerkenswert, dass von I. R. Katz[2]) bei Röntgenaufnahmungen bei Dehnungen unterhalb 70% nur ein amorpher Ring gefunden wurde, während oberhalb dieses Punktes (also in unserem Linearitätsbereich) Kristallinterferenzen auftraten, deren Intensität mit der Dehnung zunimmt.

[2]) I. R. Katz, Naturwiss. 1925, S. 110.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft des oben beschriebenen plastischen Kautschuks ist die folgende:

Wird eine Kautschukplatte bis über ihre Fliessgrenze ausgedehnt und auf konstanter Länge gehalten, so nimmt die Doppelbrechung mit der Zeit ab, verschwindet aber nicht ganz, sondern es bleibt eine Restdoppelbrechung vorhanden. Dasselbe gilt für die Spannung. Das bemerkenswerte ist, dass Restdoppelbrechung und Restspannung von der Anfangsdehnung nur wenig oder gar nicht abhängig sind. Die Abnahme der Doppelbrechung mit der Zeit ist gegeben in Fig. 6.

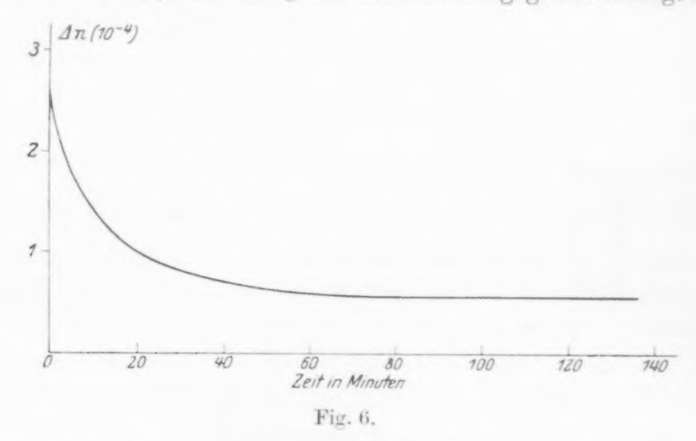


Fig. 6.

Im oben stehenden hoffen wir, eine genaue experimentelle Beschreibung der Dehnung und Doppelbrechung von reinem Kautschuk gegeben zu haben. Untersuchungen über die Wärmeentwicklung bei Dehnung des Kautschuks werden bald mitgeteilt werden.

Zum Schluss möchten wir Herrn Prof. L. S. Ornstein für seine Hilfe und sein Interesse bei dieser Arbeit danken.

Herrn Dr. A. van Rossem, Direkteur van het Ryks-Rubber-Instituut in Delft, der uns den Kautschuk zur Verfügung stellte, bringen wir auch an dieser Stelle dafür Dank.

Herrn Dr. I. R. Katz danken wir für die Ermöglichung dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge.